

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-69756

(P2002-69756A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl.⁷

D 01 F 9/133

B 01 J 19/08

B 82 B 3/00

C 01 B 31/02

C 23 C 16/26

識別記号

101

F I

D 01 F 9/133

テマコード(参考)

4 G 0 4 6

B 01 J 19/08

E 4 G 0 7 5

B 82 B 3/00

4 K 0 3 0

C 01 B 31/02

101 F 4 L 0 3 7

C 23 C 16/26

審査請求 未請求 請求項の数28 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-266621(P2000-266621)

(22)出願日

平成12年9月4日(2000.9.4.)

(71)出願人 000192567

神港精機株式会社

兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号

(71)出願人 595061565

尾浦 審治郎

大阪府吹田市山田西2丁目9番 A1-301号

(71)出願人 500412552

大倉 重治

兵庫県尼崎市武庫町1丁目43番3号

(74)代理人 100062993

弁理士 田中 浩 (外1名)

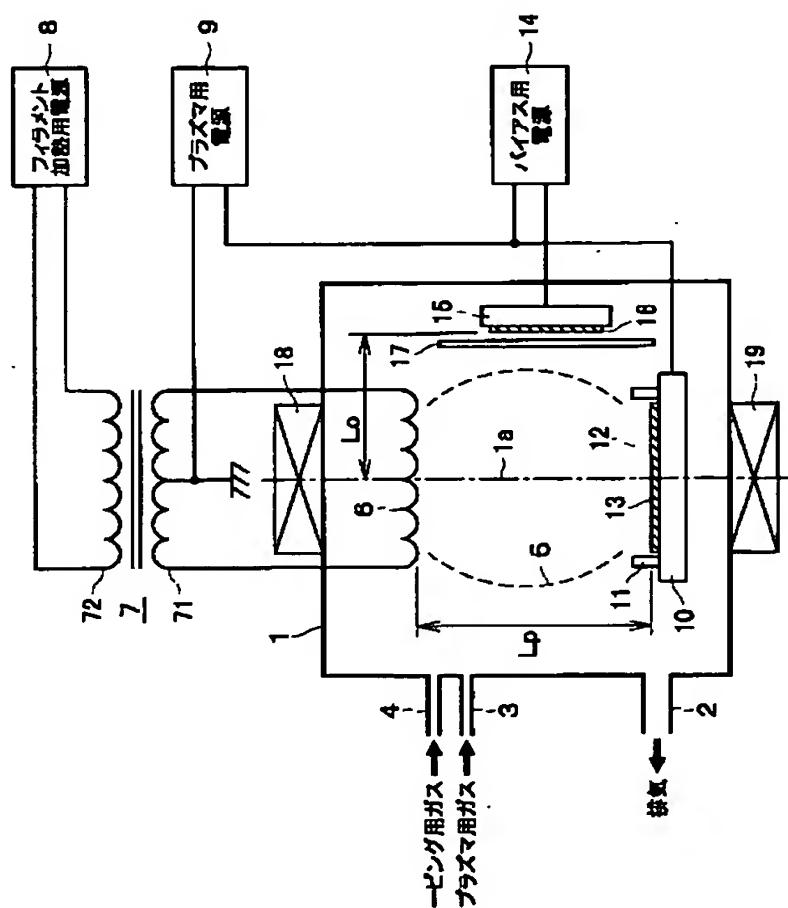
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボン・ナノ・ファイバの生成装置及び生成方法

(57)【要約】

【課題】 比較的に低温でカーボン・ナノ・ファイバを生成する。

【解決手段】 内部が排気された真空槽1内にプラズマ用ガスポート3を介してアルゴンガスを供給する。そして、フィラメント加熱用電源装置8から変圧器7を介してフィラメント構成の陰極6に交流電力を供給することにより、当該陰極6を加熱する。この状態で、プラズマ放電用電源装置9から陰極6と陽極10との間に、実効的に直流の電力を供給すると、これら各電極6、10間の空間内にプラズマ5が発生する。そして、このプラズマ5内に、上記陰極6の輻射熱により昇華された昇華性物質13の粒子が浮遊することにより、当該昇華性物質13を原料とするカーボン・ナノ・ファイバが、基板16の表面に成長する。



(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気手段によって内部が排気される真空槽と、
上記真空槽内にプラズマを発生させるプラズマ発生手段と、
上記真空槽内の所定位置にカーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる被対象物を配置する状態に該被対象物を支持する支持手段と、
上記真空槽内に上記カーボン・ナノ・ファイバの原料となる原料物質を気体の状態で供給する原料供給手段と、
を具備する、カーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項2】 上記原料物質は、昇華性物質であり、
上記原料供給手段は、上記真空槽内において上記昇華性物質を保持する保持手段と、該昇華性物質を加熱して該昇華性物質を昇華させる加熱手段と、を備えている、請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項3】 上記プラズマ発生手段は、
上記真空槽内に設けられ熱電子を放出する第1の電極と、
上記真空槽内において上記第1の電極と間隔を隔てて対向する状態に設けられた第2の電極と、
上記第1及び第2の各電極間に第1の電力を供給することにより上記第1の電極から放出される熱電子を上記第2の電極に吸収させる第1電力供給手段と、
上記真空槽内にプラズマ発生用の第1のガスを供給する第1ガス供給手段と、を備えている、請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項4】 上記第1電力供給手段は、上記第1の電力の態様を任意に可変できる状態に構成された、請求項3に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項5】 上記第1ガス供給手段は、上記第1のガスの供給量を任意に可変できる状態に構成された、請求項3に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項6】 上記プラズマ発生手段は、或る軸線を中心として該軸線の周囲に上記プラズマを発生させ、
上記支持手段は、上記軸線と略直角な方向に向かって該軸線から所定の間隔を隔てた場所に、上記被対象物における上記カーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる表面部分を位置させ、かつ該表面部分を上記軸線に略対向させた状態で、該被処理物を支持するよう構成された、
請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項7】 上記支持手段は、上記軸線から上記被対象物の上記表面部分までの距離を任意に可変できる状態に構成された、請求項6に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項8】 上記軸線から上記被対象物の上記表面部分までの距離が、上記軸線に沿う方向における上記プラズマの長さ寸法の10%乃至200%にそれぞれ相当する距離の範囲内に設定された、請求項6に記載のカーボ

ン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項9】 上記被対象物を強制的に冷却する強制冷却手段、を設けた、請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項10】 上記被対象物と所定の基準電位との間に第2の電力を供給する第2電力供給手段、を設けた、請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項11】 上記第2電力供給手段は、上記第2の電力の態様を任意に可変できる状態に構成された、請求項10に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項12】 上記真空槽内に磁界を形成する磁界形成手段、を設けた、請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項13】 上記磁界形成手段は、上記磁界の態様を任意に可変できる状態に構成された、請求項12に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項14】 上記真空槽内にドーピング用の第2のガスを供給する第2ガス供給手段、を設けた、請求項1に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項15】 上記第2ガス供給手段は、上記第2のガスの供給量を任意に可変できる状態に構成された、請求項14に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成装置。

【請求項16】 所定の真空槽内を排気する排気過程と、

上記真空槽内の所定位置にカーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる被対象物を配置する配置過程と、
上記真空槽内にプラズマを発生させるプラズマ発生過程と、

上記真空槽内に上記カーボン・ナノ・ファイバの原料となる原料物質を気体の状態で供給する原料供給過程と、
を具備する、カーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項17】 上記原料物質は、昇華性物質であり、
上記原料供給過程において、予め上記真空槽内に設けられている保持手段に上記昇華性物質を供給して保持させる保持過程と、上記保持手段に保持されている上記昇華性物質を加熱手段により加熱して昇華させる加熱過程と、を実行する、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項18】 上記プラズマ発生過程において、
上記真空槽内に設けられ熱電子を放出する第1の電極と、上記真空槽内において該第1の電極と間隔を隔てて対向する状態に設けられている第2の電極と、の間に、
第1の電力を供給することにより、第1の電極から放出される熱電子を第2の電極に吸収させる、第1電力供給過程と、
上記真空槽内にプラズマ発生用の第1のガスを供給する第1ガス供給過程と、を実行する、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

(3)

3

【請求項19】 上記第1の電力の態様を経時的に変化させる、請求項18に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項20】 上記第1のガスの供給量を経時的に変化させる、請求項18に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項21】 上記プラズマ発生過程において、或る軸線を中心として該軸線の周囲に上記プラズマを発生させ、

上記配置過程において、上記軸線と略直角な方向に向かって該軸線から所定の間隔を隔てた場所に、上記被対象物における上記カーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる表面部分を位置させ、かつ該表面部分を上記軸線に略対向させる状態に、該被処理物を配置する、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項22】 上記被対象物を強制的に冷却する強制冷却過程、を設けた、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項23】 上記被対象物と所定の基準電位との間に第2の電力を供給する第2電力供給過程、を設けた、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項24】 上記第2の電力の態様を経時的に変化させる、請求項23に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項25】 上記真空槽内に磁界を形成する磁界形成過程、を設けた、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項26】 上記磁界の態様を経時的に変化させる、請求項25に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項27】 上記真空槽内にドーピング用の第2のガスを供給する第2ガス供給過程、を設けた、請求項16に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【請求項28】 上記第2のガスの供給量を経時的に変化させる、請求項27に記載のカーボン・ナノ・ファイバの生成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばシリコン(Si)やガラス等の基板の表面に極細纖維状のカーボン・ナノ・ファイバを生成する生成装置及び生成方法に関するもので、特に、プラズマCVD(Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長)法により当該カーボン・ナノ・ファイバを生成する装置及び方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 上記カーボン・ナノ・ファイバは、例えば電界放出型表示装置(FED: electrical Field Emission Display)の電子放出源材料として有望視されている。この電界放出型表示装置とは、陰極から放出され

4

た電子を、陽極に塗布された蛍光体に衝突させることにより、当該蛍光体を発光させて画像を表示するもので、この点に関しては、通常のCRT(Cathode Ray Tube)型の表示装置と略同様である。ただし、CRT型の表示装置においては、電子銃という所謂点状の電子放出源を用いるのに対して、電界放出型表示装置では、点状の電子放出源を多数二次元的に配置するという所謂面状の電子放出源を用いることを前提としており、この点で、両者は大きく異なる。

【0003】 上記のような面状の電子放出源を実現するには、この面状の電子放出源を構成する個々の点状電子放出源として、極細でかつ先鋒な言わば針状のものが必要とされる。また、極力、電子の放出効率の高い、所謂エミッション特性の良好なもの、が望まれる。そこで、この電子放出源として、上記カーボン・ナノ・ファイバが有望視されるのである。

【0004】 このカーボン・ナノ・ファイバを生成する装置として、従来、例えば熱CVD法を利用するものがある。これは、例えばアンモニアとヘリウムとの混合希釈ガスとエチレンとを原料とし、これに熱エネルギーを与えて化学反応させることにより、上記カーボン・ナノ・ファイバを生成するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記熱CVD法を利用する従来技術によれば、真空槽(チャンバ)内の温度が約700[℃]にまで上昇し、この温度上昇により、カーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる基板が変形したり変性する場合がある、という問題がある。特に、上記電界放出型表示装置用の電子放出源を製作する場合には、基板として、ガラス板にITO(Indium Tin Oxide)を成膜したものを用いることがあるが、このITOは、熱に弱く、例えばその温度が約450[℃]を超えると性質が劣化しひいては剥離することがあるため、このような耐熱性の低い基板にカーボン・ナノ・ファイバを生成するのは、上記従来技術では極めて困難であった。

【0006】 そこで、本発明は、従来よりも低温でカーボン・ナノ・ファイバを生成できる装置及び方法を提供すること、を目的とする。また、カーボン・ナノ・ファイバの形状や大きさ、分布、更には固有抵抗等の性質等を制御できるようにすることも、本発明の目的とするところである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明では、プラズマCVD法を利用する。即ち、本発明の生成装置は、排気手段によって内部が排気される真空槽と、上記真空槽内にプラズマを発生させるプラズマ発生手段と、上記真空槽内の所定位置、例えばプラズマの雰囲気内またはプラズマの周辺に、カーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる基板等の被対象物を

(4)

5

配置し、これを支持する支持手段と、上記真空槽内にカーボン・ナノ・ファイバの原料となる原料物質を気体の状態で供給する原料供給手段と、を具備する。

【0008】本発明によれば、真空槽内に供給される気体原料（所謂原料ガス）は、エネルギーの高いプラズマにより励起され、或いは解離される。これにより、原子または分子のラジカルが形成され、これら活発な粒子間の反応により、被対象物の表面にカーボンが堆積する。そして、この堆積が継続することにより、カーボン・ナノ・ファイバが成長する。このように、プラズマCVD法によりカーボン・ナノ・ファイバが成長することは、実験により確認できた。

【0009】なお、上記原料物質は、昇華性物質であつてもよい。この場合、上記原料供給手段は、例えば、真空槽内において昇華性物質を保持する保持手段と、当該昇華性物質を加熱して昇華させる加熱手段と、によって構成できる。ここで言う昇華性物質としては、例えば鉄フタロシアニン(Fe-Phthalocyanine: C₃₂H₁₆N₈Fe)等を用いることができる。また、加熱手段としては、例えばフィラメントやセラミック等を用いた接触または非接触型（赤外線輻射式）のヒータや、レーザ等の所謂熱エネルギーを照射する手段等、がある。

【0010】本発明における上記 plasma 発生手段は、上記真空槽内に設けられ熱電子を放出する第1の電極と、上記真空槽内において上記第1の電極と間隔を隔てて対向する状態に設けられた第2の電極と、上記第1及び第2の各電極間に第1の電力を供給することにより上記第1の電極から放出される熱電子を上記第2の電極に吸収させる第1電力供給手段と、上記真空槽内、特に上記第1及び第2の各電極間の空間内に、plasma発生用の第1のガスを供給する第1ガス供給手段と、によって構成できる。

【0011】この構成によれば、第1及び第2の各電極間の空間内に第1のガスを供給した状態で、これら各電極間に第1の電力を供給すると、plasma放電が誘起され、即ちplasmaが発生する。なお、ここでは、例えば第1の電極を陰極とし、第2の電極を陽極とする。そして、これら各電極間に、上記第1の電力として実効的に直流の電力を供給すれば、上記plasmaが誘起する。因みに、第1の電極は、例えば交流電力の供給により加熱して熱電子を放出するタンクステン製等のフィラメント等により構成でき、第2の電極は、例えば概略板状の金属により構成できる。また、第1のガスとしては、例えばアルゴン(Ar)等を用いることができる。

【0012】上記第1の電力の供給源である上記第1電力供給手段は、当該第1の電力の態様を任意に可変できるよう構成するのが、望ましい。このようにすれば、上記plasmaの発生状態を制御することができ、ひいてはカーボン・ナノ・ファイバの成長過程を制御できる。なお、ここで言う上記第1の電力の態様とは、例えば電圧

6

値や電力値等を含む当該電力の大きさや、直流、交流あるいはパルス状等の当該電力（波形）の形体や周波数等、のことを言う。

【0013】そして、上記第1ガス供給手段もまた、上記第1のガスの供給量を任意に可変できるよう構成するのが、望ましい。この第1のガスの供給量を可変とすることによっても、plasmaの発生状態を制御でき、また、真空槽内の圧力等をも制御できる。

【0014】また、本発明においては、上記plasma発生手段は、或る軸線を中心として当該軸線の周囲にplasmaを発生させるよう構成してもよい。この場合、上記支持手段は、上記軸線と略直角な方向に向かって当該軸線から所定の間隔を隔てたところに、上記被対象物におけるカーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる表面部分、所謂ファイバ生成対象面、を位置させる。そして、このファイバ生成対象面を上記軸線に略対向させるように、具体的には、軸線に対してファイバ生成対象面の成す角度が±30度の範囲内になるように、好ましくは、軸線に対してファイバ生成対象面が略平行を成すように、被処理物を支持する。

【0015】なお、上記支持手段は、上記軸線から被対象物のファイバ生成対象面までの距離を、任意に可変できるよう構成してもよい。この場合、上記軸線から被対象物のファイバ生成対象面までの距離を、当該軸線に沿う方向におけるplasma長の10[%]乃至200[%]にそれぞれ相当する距離の範囲内で、任意に設定可能とするのが望ましい。このようにすれば、カーボン・ナノ・ファイバの成長過程を制御でき、ひいては当該ファイバの形状や大きさ、分布等を制御できる。

【0016】更に、本発明においては、上記被対象物を強制的に冷却する強制冷却手段、を設けてもよい。このようにすれば、ファイバ生成時における被対象物の温度上昇を抑制でき、ひいては、当該被対象物の変形や変性等を防止できる。また、このように被対象物を冷却することにより、カーボン・ナノ・ファイバの形状や大きさ、生成分布等を制御できるということも、実験により確認できた。なお、ここで言う強制冷却手段は、例えば液体窒素等の冷却液を用いた液体冷却手段や、気体冷媒を用いた気体冷却手段、或いはペルチェ素子を用いた電子冷却手段等によって、被対象物を直接または上記支持手段を介して間接的に冷却することにより、実現できる。

【0017】そして、本発明では、上記被対象物と所定の基準電位との間に、所謂バイアスとしての第2の電力を、供給する第2電力供給手段、を設けてもよい。ここで言う第2の電力としては、例えば直流電力や交流電力（所謂低周波電力や高周波電力等を含む）、或いはパルス電力（中立の0V電位に対して正負の方向にパルス波形が対称／非対称なもの両方を含む）等、を用いることができる。特に、本発明の装置が、上記plasma発

(5)

7

生手段の構成要素として上記第1の電極と第2の電極とを有する場合には、陰極として機能する第2の電極の電位を基準電位として、この第2の電極と上記被対象物との間に、当該第2の電力を供給すればよい。この場合、これら第2の電極と被対象物との間の実効的な電位差が、上記第1及び第2の各電極間における実効電位差の約±100[%]の範囲内の値になるように、上記第2の電力を設定する。なお、当該第2の電力を供給するのに代えて、例えば第2の電極と被対象物とを電気的に短絡し、または絶縁状態（所謂フローティング状態）としてもよい。

【0018】上記第2の電力の供給源である第2電力供給手段は、当該第2の電力の態様、例えば大きさや波形の形体、また交流電力である場合にはその周波数等を、任意に可変できるよう構成してもよい。このように被対象物に印可するバイアスを可変とすることによって、当該被対象物に対するカーボン・ナノ・ファイバの成長過程を制御でき、ひいては当該ファイバの形状や大きさ、分布等を制御できる。

【0019】また、本発明においては、上記真空槽内に磁界を形成する磁界形成手段、を設けてもよい。即ち、プラズマは磁界に影響されるので、当該磁界を掛けることにより、プラズマ密度等の当該プラズマの発生状態を変化させ、ひいては被対象物に対するプラズマエネルギーの作用を変化させることができる。

【0020】なお、プラズマ発生手段が、上記のように或る軸線を中心として当該軸線の周囲にプラズマを発生させるよう構成されたものである場合には、当該軸線に沿う方向に上記磁界を形成するのが望ましい。また、この磁界を形成する上記磁界形成手段は、当該磁界の態様、例えば形状や方向或いは強度等を、任意に可変できるよう構成するのが望ましい。特に、磁界強度については、被対象物のファイバ生成対象面付近において、10[G]乃至300[G]の範囲内で、当該磁界強度を自由に可変できるようにする。このようにすれば、被対象物に対するプラズマエネルギーの作用を制御でき、ひいては、カーボン・ナノ・ファイバの形状や大きさ、分布等をより詳細に制御できる。

【0021】更に、本発明においては、上記真空槽内にドーピング（添加）用の第2のガスを供給する第2ガス供給手段、を設けてもよい。このように第2のガスをドーピングすることにより、当該ドーピングを行わない場合と比較して、形状等の他に、固有抵抗等の性質の異なるカーボン・ナノ・ファイバを生成できること、が実験により確認できた。ここで言う第2のガスとしては、例えば窒素や水素、シアン、アルゴン及び酸素等のガス、或いはこれらのガスを含む例えば硫化水素等の化合物ガス等がある。また、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン系のガス、直鎖状若しくは環状の炭化水素ガス、或いはこれらのガスを成分とする化合物ガス等、を用いることも

8

できる。これらのうちのいずれを第2のガスとして用いるのかについては、生成しようとするカーボン・ナノ・ファイバの用途や目的等に応じて、適宜選択すればよい。

【0022】なお、上記第2ガス供給手段は、第2のガスの供給量を任意に可変できるよう構成するのが望ましい。このようにすれば、カーボン・ナノ・ファイバの性質をより詳細に制御できる。

【0023】本発明は、上記カーボン・ナノ・ファイバの生成方法にも供する。即ち、所定の真空槽内を排氣する排氣過程と、上記真空槽内の所定位置にカーボン・ナノ・ファイバの生成対象となる基板等の被対象物を配置する配置過程と、上記真空槽内にプラズマを発生させるプラズマ発生過程と、上記真空槽内にカーボン・ナノ・ファイバの原料となる原料物質を気体の状態で供給する原料供給過程と、を実行することにより、本発明の生成装置により生成して得られるカーボン・ナノ・ファイバと同様のものを、生成できる。

【0024】なお、この生成方法によるカーボン・ナノ・ファイバの生成過程において、上記第1及び第2の各電力の態様、第1及び第2の各ガスの供給量、磁界の態様を、経時的に変化させることによって、当該カーボン・ナノ・ファイバの形状や大きさ、分布、或いは性質等を、任意に制御できる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態について、図1から図17を参照して説明する。図1は、本実施の形態に係るカーボン・ナノ・ファイバの生成装置の概略構成図である。同図に示すように、この装置は、真空槽（チャンバ）1を備えている。この真空槽1は、例えばステンレス等の金属製のもので、電気的に接地電位（GND）に接続されている。そして、この真空槽1の側壁部分には、排気ポート2、プラズマ用ガス供給ポート3及びドーピング用ガス供給ポート4という3つのポートが、設けられている。

【0026】上記各ポート2乃至4のうち、排気ポート2は、真空槽1内の空気を外部に排気するためのもので、この排気ポート2には、当該排気を行う排気手段としての図示しない真空ポンプが結合される。一方、プラズマ用ガス供給ポート3は、真空槽1内に後述するプラズマ5を発生させるためのガスを供給するためのもので、ここでは、このプラズマ発生用ガスとしてアルゴン（Ar）ガスが用いられる。このプラズマ発生用のアルゴンガスが、特許請求の範囲に記載の第1のガスに対応し、このアルゴンガスを真空槽1内に供給する図示しない手段が、特許請求の範囲に記載の第1ガス供給手段に対応する。そして、ドーピング用ガス供給ポート4は、真空槽1内に後述するドーピング用の反応性ガスを供給するためのものである。この反応性ガスとしては、例えば窒素や水素、シアン、アルゴン及び酸素等のガス、或

(6)

9

いはこれらのガスを含む例えば硫化水素等の化合物ガス等がある。また、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン系のガス、直鎖状若しくは環状の炭化水素ガス、或いはこれらのガスを成分とする化合物ガス等、がある。このドーピング用の反応性ガスが、特許請求の範囲に記載の第2のガスに対応し、この第2のガスを真空槽1内に供給する図示しない手段が、特許請求の範囲に記載の第2ガス供給手段に対応する。なお、図には示さないが、各ポート2乃至4には、それぞれ真空弁や流量計等の通常の真空配管系で要求される各種配管機器が設けられており、それぞれの流量等を任意に調整可能とされている。これらのポート2乃至4は、真空槽1の側壁に限らず、例えば天井部分や底面部分に設けることもできる。

【0027】上記真空槽1内の天井寄りの略中央部分には、例えばタングステン製フィラメントから成る陰極6が、設けられている。この陰極6は、真空槽1の外部において、入力絶縁変圧器7の二次側巻線71に接続されており、この変圧器7の一次側巻線72は、当該陰極6を加熱するためのフィラメント加熱用電源装置8の出力端子に接続されている。更に、変圧器7の二次側巻線71の略中点は、接地電位と後述するプラズマ放電用電源装置9の出力端子の一方と、に接続されている。なお、上記フィラメント加熱用電源装置8に代えて、例えば商用交流電力を変圧器7の一次側巻線72に直接供給してもよい。また、陰極6に対して交流電力を供給するのではなく、直流電力を供給してもよい。具体的には、フィラメント加熱用電源装置8として、耐電圧性能の高い直流電源装置を採用し、その出力を、直接、陰極6に供給してもよい。この場合は、当該陰極6を構成するフィラメントの一端またはその中間部を、接地電位とすればよい。また、絶縁変圧器7の二次側巻線71と陰極6との間に整流平滑回路を挿入し、当該陰極6に供給される電流のリップル率の低下を図ってもよい。ここで言う陰極6が、特許請求の範囲に記載の第1の電極に対応する。また、この陰極6は、特許請求の範囲に記載の加熱手段としても機能する。

【0028】一方、真空槽1内の底面寄りの略中央部分には、上記陰極6と間隔を隔てて、その上面を当該陰極6に対向させるように、例えば概略偏平の円盤状若しくは直方体状の陽極10が、設けられている。この陽極10の上面には、その周縁に沿って上方に向って突出する壁部11が設けられており、これによって当該壁部11の内側に原料収容部12が形成されている。そして、この収容部12内に、本生成装置による生成目的物であるカーボン・ナノ・ファイバの原料となる昇華性物質13が、収容される。ここでは、この昇華性物質13として、例えば鉄フタロシアニンを用いる。また、陽極10は、例えばステンレス等の金属製のものであり、上記プラズマ放電用電源装置9の他方の出力端子と、後述するバイアス用電源装置14の出力端子の一方に接続されて

10

いる。なお、この陽極10が、特許請求の範囲に記載の第2の電極に対応し、この陽極10の上面に形成された上記原料収容部12が、特許請求の範囲に記載の保持手段に対応する。そして、プラズマ放電用電源装置9が、特許請求の範囲に記載の第1電力供給手段に対応する。

【0029】更に、真空槽1内の側壁近傍の部分であって、上記陰極6と陽極10との間に位置する部分には、当該真空槽1の側壁に沿って、例えば概略偏平の円盤状若しくは直方体状の基板支持部15が、設けられている。そして、この基板支持部15の内側面（真空槽1の内側に向いた面）に、カーボン・ナノ・ファイバの生成対象物である基板16が、そのファイバ生成対象面を真空槽1の内側に向けた状態で、図示しない所定の固定手段により固定される。更に、この基板16の表面（ファイバ生成対象面）を覆う状態に、例えばステンレス等の金属製のシャッタ17が設けられている。このシャッタ17は、図示しない可動機構により、上記基板16の表面に沿って移動し、必要に応じて、当該基板16の表面を覆いまたは開放する。なお、基板支持部15は、例えばステンレス等の金属製のものであり、上記バイアス用電源装置14の他方の出力端子に接続されている。また、この基板支持部15は、同図に一点鎖線1aで示す真空槽1の中心軸（具体的には、陰極6の中心と陽極10の中心とを結ぶ軸線）に対して直角な方向における当該中心軸1aから基板16の表面までの距離L0を、任意に可変できるようにも構成されている。この基板支持部15が、特許請求の範囲に記載の支持手段に対応し、バイアス用電源装置14が、特許請求の範囲に記載の第2電力供給手段に対応する。

【0030】また、図には示さないが、上記基板支持部15の内部には、冷却用チューブが設けられており、この冷却用チューブ内を例えば液体窒素等の冷却溶媒が流通することにより、当該基板支持部15を介して基板16を強制的に冷却できるよう構成されている。この構成が、特許請求の範囲に記載の強制冷却手段に対応する。なお、この強制冷却手段は、他の手段、例えば気体冷媒を用いたり電子冷却装置を用いたりすることによっても、実現できる。

【0031】更に、真空槽1の外部であって、当該真空槽1の上方側の部分と下方側の部分とには、それぞれ磁石18、19が設けられている。これらの磁石18、19は、例えば図示しない電源装置により作動する電磁石であって、当該電源装置からの電力の供給により、真空槽1内に任意の磁界を発生させる。これらの磁石18、19が、特許請求の範囲に記載の磁界発生手段に対応する。

【0032】上記のように構成された生成装置により、基板16上にカーボン・ナノ・ファイバを生成するには、次の手順による。

【0033】即ち、まず、図1に示すように、陽極10

(7)

11

の上面に形成された原料収容部12に、原料としての鉄フタロシアニン13を供給する。そして、上述した真空ポンプにより真空槽1内を排気して、当該真空槽1内の圧力を例えば 4×10^{-4} [Pa] 乃至 3×10^{-4} [Pa] にまで減圧する。このとき、シャッタ17は、閉じた状態（即ち基板16の表面を覆った状態）にある。

【0034】上記真空状態を或る一定時間、例えば数分程度、持続する。これは、真空槽1の壁面等から、当該壁面等に吸蔵されている不純ガスを放出させるためである。なお、このとき、陰極6を加熱して真空槽1内の温度を上昇させることにより、当該吸蔵ガスの放出を促進してもよい。ただし、この場合、当該真空槽1内の温度上昇により鉄フタロシアニン13が昇華するようなことのないよう、上記陰極6に供給する電力をフィラメント加熱用電源装置8により調整する必要がある。

【0035】上記吸蔵ガスの放出作業を終えた後、プラズマ発生用ガス供給ポート3から真空槽1内にアルゴンガスを供給する。そして、図示しない例えばコンダクターンス弁等の圧力調整機構により、真空槽1内の圧力を、 10^{-2} [Pa] 乃至 10 [Pa] の範囲内に調整する。

【0036】次に、上記フィラメント加熱用電源装置8から陰極6に対して例えば交流電力を供給する。これにより、陰極6が加熱して、真空槽1内の温度が上昇する。そして、この温度上昇やフィラメントで発生する赤外線の輻射により、鉄フタロシアニン13が昇華する。なお、この昇華により、真空槽1内の圧力が若干上昇するが、暫くすると、当該真空槽1内の圧力は、上記圧力調整機構により上記一定の圧力に調整される。そして、この状態を或る一定時間、例えば数分程度、持続して、真空槽1内の状態（雰囲気）を安定化させる。

【0037】真空槽1内の状態が安定したら、次に、プラズマ放電用電源装置9から陰極6と陽極10との間に例えば直流電力を供給する。すると、アルゴンガス及び鉄フタロシアニン13の昇華ガスにより、これら陰極6と陽極10との間に、プラズマ5が発生する。このプラズマ5は、陰極6と陽極10との各中心を結ぶ上記軸線1aを中心として当該軸線1aの周囲に発生する。そして、このプラズマ5の発生により、鉄フタロシアニン13の気体粒子が励起され、或いは解離される。なお、上記陰極6と陽極10とに供給する電力は、実効的に両極間に直流通じて電圧降下を生じさせる電力であればよく、例えば非対称パルス電力等の他の形態の電力を供給してもよい。

【0038】そして、上記プラズマ5が発生している状態で、各電磁石18、19を作動して、例えば上記軸線1aに沿う方向に磁界（磁場）を形成する。これにより、プラズマ5の密度を任意に制御する。

【0039】続いて、シャッタ17を開くと（即ち基板16の表面を開放状態とすると）、基板16の表面に、上記励起されまたは解離された分子または原子が、堆積

(8)

12

する。そして、この状態を一定時間、例えば數十分間乃至数時間継続すると、基板16の表面に、カーボン・ナノ・ファイバが成長する。このカーボン・ナノ・ファイバが成長することは、後述する実験により確認できた。

【0040】上記カーボン・ナノ・ファイバが或る程度（希望のレベルにまで）成長した後、シャッタ17を閉じて、当該成長を終了させる。そして、上記とは逆の手順により本生成装置の運転を停止して、一連のファイバ生成作業を終了する。なお、この作業終了後、真空槽1内から基板16を取り出す際、或る一定の冷却期間を置いてもよい。

【0041】本実施の形態によれば、プラズマCVD法によりカーボン・ナノ・ファイバを生成できるので、比較的低温で、当該ファイバ生成を実現できる。従って、基板16の変形や変質を招く恐れもない。また、基板16が、例えば上述したITO等の耐熱性の低いもの、またはこれを使用したもの、であっても、カーボン・ナノ・ファイバを生成することができる。従って、上述した熱CVD法を利用する従来技術ではファイバ生成が不可能であった材料（分野）にも、本実施の形態の装置を適用できる。

【0042】更に、上記ファイバの生成過程において、例えば上述した強制冷却手段により基板16を強制的に冷却したり、バイアス用電源装置14により基板16と陽極10との間にバイアス電力を印加したり、或いは上記磁界の方向や大きさ等を変えることによって、カーボン・ナノ・ファイバの形状を制御（変化させることができることも、実験により確認できた。また、基板16の上記軸線1aからの距離 L_0 によっても、当該カーボン・ナノ・ファイバの形状が変わることも、実験により確認できた。そして、上述したドーピング用ガス供給ポート4から真空槽1内に反応性ガスを供給した上で、ファイバ生成を行うと、カーボン・ナノ・ファイバの固抵抗等の性質が変化することも、実験により確認できた。以下、本実施の形態の実施例として、これらの実験の詳細について説明する。

【0043】

【実施例】 【第1の実験】 第1の実験として、上記方法によりカーボン・ナノ・ファイバが成長することを確認するための実験、を行った。

【0044】本第1の実験における各条件は、次の通りである。即ち、陰極6と陽極10との間の距離、換言すればプラズマ5の長さ（プラズマ長） L_p を、 $L_p = 40$ [mm] に設定する。そして、プラズマ5の中心軸でもある上記軸線1aから基板16のファイバ生成対象面までの距離 L_0 を、上記プラズマ長 L_p の100%に相当する寸法、即ち $L_0 = 40$ [mm] に設定する。そして、基板16として、シリコン（Si）ウェハを用いる。なお、基板16は、前処理として、一般に知られているエタノール超音波洗浄と10%のフッ酸処理を施したもの

とする。そして、原料収容部12に、約5 [mg] 乃至10 [mg] の鉄フタロシアニンを供給する。

【0045】次に、真空ポンプにより真空槽1内の 3×10^{-4} [Pa] にまで排気する。これと同時に、フィラメント加熱用電源装置8から陰極6に対して交流電力（ここでは商用交流電力）を供給し、当該陰極6を加熱させる。そして、この状態を、陰極6に流れる電流と真空槽1内の真空度とが或る程度安定するまで（例えば変動率が±10 [%] の範囲内に収まるまで）継続する。なお、このとき陰極6に流れる電流は、約16 [A] ほどであり、当該陰極6が加熱することによる輻射熱により、陽極10は、約300 [°C] にまで昇温する。このことは、予め備え付けの図示しないパイロメータ及び熱電対により、確認された。

【0046】上記陰極6に流れる電流と真空槽1内の真空度とが安定した後、真空槽1内にプラズマ発生用のアルゴンガスを供給し、当該真空槽1内の圧力を 5×10^{-1} [Pa] とする。そして、プラズマ放電用電源装置9をONして、陰極6と陽極10との間に例えば低リップルの直流電力を供給する。そして、その約30秒後に、これら各電極6、10間の電位差を約50 [V] とし、電流値を0.3 [A] とすることによって、これら両者間にプラズマ5を発生させる。これと同時に、電磁石18、19を作動させて、それぞれ同じ方向に磁界を発生させることにより、基板16の表面付近に、約80

[G] の所謂ミラー磁場を形成する。なお、上記プラズマ5を発生させることにより、陽極10の温度は、パイロメーターの測定が400 [°C] 乃至450 [°C] にまで上昇が確認された。そして、この状態を約120分間継続し、この時間経過後、装置を停止して本第1の実験を終了する。

【0047】本第1の実験により基板16上に堆積した物質を、電子顕微鏡により観察した。その写真を、図2に示す。なお、同図における右下方に横並びに表示されている11個の点は、目盛りであり、この目盛りの下方に [μm] という単位が付されて表示されている数値が、当該目盛りの寸法（具体的には、上記並びの一端にある目盛りから多端にある目盛りまでの距離）を表す。同図に示すように、基板16上に、何らかの纖維状の物質が堆積していることが確認された。この纖維状の物質が何であるのかを特定するため、X線解析装置(XRD)により、当該物質の成分を分析した。その結果を、図3に示す。

【0048】同図から明らかにるように、解析角度「 $2\theta/\omega$ 」が約25度の領域に、グラファイト(黒鉛)のピークが存在することが判る。このことから、上記纖維状の物質がカーボンを含むこと、即ちカーボン・ナノ・ファイバであることが、証明できた。つまり、プラズマCV法を利用する本実施の形態により、カーボン・ナノ・ファイバを生成できることを、確認できた。

【0049】なお、上記図2に示すカーボン・ナノ・ファイバを、上述した電界放射型表示装置用の電子放出源に応用する場合を想定して、当該カーボン・ナノ・ファイバの電界放出特性(エミッション特性)を測定した。その結果を、図4に示す。同図(a)は、横軸に、上記カーボン・ナノ・ファイバに対する印加電界Eを表し、縦軸に、当該カーボン・ナノ・ファイバがら放出される電流密度Jを表す、所謂E-J特性図である。そして、このE-J特性を、一般に知られている電子放出に関するFowler-Nordheimの式を用いて「 $1/E$ - J/E^2 」特性に変換した図を、同図(b)に示す。一般に、この「 $1/E$ - J/E^2 」特性が直線状である場合に、電界放出が発生しているものと認められる。即ち、同図(b)から、当該「 $1/E$ - J/E^2 」特性が略直線性を示すことは明らかである。このことから、本実施の形態により生成されたカーボン・ナノ・ファイバが、電界放出を発生することが確認され、上記電界放射型表示装置用の電子放出源としての当該カーボン・ナノ・ファイバの応用が十分に期待できる。なお、かかる電界放出においては、上記電流密度Jが $J = 10^{-6}$ [A/ cm^2] のときの印加電界Eを、電界放出能力の下限値、所謂しきい値、として定義することが多い。これを鑑みると、図4(a)から、本実施の形態により生成されたカーボン・ナノ・ファイバのしきい値は、約1.4 [V/ μm] であると言える。

【0050】ところで、上記図2においては、カーボン・ナノ・ファイバが、言わば雲丹の刺のように細長く成長しており、所謂ウニ型の形状をしている。これらファイバの直径は、数百 [nm] 程度で、長さ寸法は、數 [μm] 乃至数十 [μm] 程度である。ところが、同じ基板16上の別の場所では、図5に示すように、カーボン・ナノ・ファイバは、短い概略円柱状にしか成長していないことが確認された。また、図6に示すように、直径が数十 [nm] で、長さ寸法が約20 [μm] ほどに成長している場所も、確認された。即ち、同じ基板16上であっても、場所によって、カーボン・ナノ・ファイバの成長形態が異なることが、確認された。これは、基板16の温度等が場所によって不均一であること等によるものかと、考えられる。

【0051】[第2の実験] 第2の実験として、ガラス板の表面にITO処理したものを基板16し、この基板16上に、上記第1の実験と同じ条件により、カーボン・ナノ・ファイバを生成する場合の実験、を行った。

【0052】図7及び図8に、その実験結果を示す。なお、これら各図は、同じ基板16上の別の場所を、それぞれ電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。これら各図から明らかにように、基板16として、ITO処理されたガラス板を用いた場合にも、上記第1の実験と同様、場所によって、ウニ型のカーボン・ナノ・ファイバ、または、短い概略円柱状のカーボン・ナノ・ファイ

(9)

15

バが、生成される。ただし、ウニ型のカーボン・ナノ・ファイバについては、直径が数十 [nm] で、長さ寸法が約 20 [μm] ほどの、上記第1の実験の場合に比べて、細長いファイバが生成された。一方、円柱状のファイバについては、上記第1の実験の場合に比べて、均一な生成分布が得られた。なお、このファイバ生成後においても、上記ITOの剥離や劣化が確認できなかった。つまり、本実施の形態によれば、パイロメーターでの測定やITOの変質が無かったことから、ITOの耐熱限界（上限値）である約 450 [°C] 以下の温度で、当該ファイバを生成できることが確認された。

【0053】 [第3の実験] 第3の実験として、プラズマ5の中心軸1aから基板16の表面までの距離 L_0 を変えて、当該距離 L_0 によりカーボン・ナノ・ファイバの成長がどのように影響を受けるのかを確認するための実験、を行った。具体的には、上記距離 L_0 をプラズマ長 L_p の約 10 [%] とした場合 ($L_0 \approx 0, 1 L_p$) と、約 200 [%] とした場合 ($L_0 \approx 2 L_p$) とで、ファイバ生成を行う。なお、基板16としては、ガラス板の表面にITO処理したものを用いる。これ以外の条件は、第1の実験と同様である。

【0054】図9に、上記距離 L_0 をプラズマ長 L_p の約 10 [%] とした場合 ($L_0 \approx 0, 1 L_p$) の実験結果を示し、図10に、上記距離 L_0 をプラズマ長 L_p の略 200 [%] とした場合の実験結果を示す。これら各図から明らかなように、上記距離 L_0 が短いほど、即ち基板16をプラズマ5の中心に近付けるほど、カーボン・ナノ・ファイバは短い概略円柱状に成長する。これとは反対に、上記距離 L_0 が長いほど、即ち基板16をプラズマ5の中心から遠ざけるほど、カーボン・ナノ・ファイバは細長い纖維状に成長することが判る。つまり、この第3の実験により、プラズマ5から基板16の表面までの距離 L_0 を変えることによって、ファイバの形状を制御できることが、確認された。また、本第3の実験により、上記距離 L_0 をプラズマ長 L_p の略 200 [%] とした場合でも、カーボン・ナノ・ファイバが成長することも、確認された。

【0055】 [第4の実験] 第4の実験として、上述した強制冷却手段により強制的に基板16を冷却し、この強制冷却することによりカーボン・ナノ・ファイバの成長がどのように影響を受けるのかを確認するための実験、を行った。なお、基板16としては、ガラス板の表面にITO処理したものを用いると共に、当該基板16全体を少なくとも 400 [°C] 以下に冷却する。これ以外の条件は、第1の実験と同様である。

【0056】図11に、本第4の実験の結果を示す。同図に示すように、基板16上には、細長い言わば芝生状のカーボン・ナノ・ファイバが、概ね均一に生成された。このファイバの直径は、約数十 [nm]、長さ寸法は、約 20 [μm] ほどである。即ち、本第4の実験に

(10) 16

より、基板16を強制冷却することによって、概ね均一な分布でカーボン・ナノ・ファイバを成長させることができるという、当該強制冷却の有効性が確認された。勿論、強制冷却作用により、基板16の耐熱性が向上するので、ITO膜が剥離したり変性したりすることもない。

【0057】 [第5の実験] 第5の実験として、上述したバイアス用電源装置14から陽極10と基板16との間にバイアス電力を印加して、このバイアス電力を印加することによりカーボン・ナノ・ファイバの成長がどのように影響を受けるのかを確認するための実験、を行った。なお、基板16としては、ガラス板の表面にITO処理したもの用いる。また、バイアス電力として、陰極6と陽極10との間の直流的電圧降下値と略同等（即ち当該直流的電圧降下値の約 100 [%]）の実効値を有する非対称パルス電力を用いる。ただし、基板16の電位の方が、陽極10の電位よりも、実効的に約 20 [%] 低い電位となるような上記非対称パルス電力を印加する。これ以外の条件は、第1の実験と同様である。

【0058】図12に、本第5の実験の結果を示す。同図に示すように、基板16上には、言わば花びらにも似たようなカーボン・ナノ・ファイバが生成される。即ち、本第5の実験により、基板16に対してバイアス電力を掛けることによって、カーボン・ナノ・ファイバの形状を変えることができる、ということが確認された。

【0059】 [第6の実験] 第6の実験として、上述した電磁石18、19により真空槽1内（プラズマ5の雰囲気内）に掛ける磁界を変化させて、この磁界の変化によりカーボン・ナノ・ファイバの成長がどのように影響を受けるのかを確認するための実験、を行った。具体的には、各電磁石18、19により互いに反発し合う方向に磁界を形成することにより、基板16の表面付近に約 10 [G] の所謂カスプ磁場を形成する場合と、各電磁石18、19によりそれぞれ同方向の磁界を形成することにより、基板16の表面付近に約 80 [G] の所謂ミラー磁場を形成する場合とで、ファイバ生成を行う。なお、基板16としては、ガラス板の表面にITO処理したものを用いる。これ以外の条件は、第1の実験と同様である。

【0060】図13に、基板16の表面付近に約 10 [G] のカスプ磁場を形成した場合の実験結果を示し、図14に、基板16の表面付近に約 80 [G] のミラー磁場を形成した場合の実験結果を示す。これら各図から明らかなように、基板16の表面付近に強力なミラー磁場を形成することによって、比較的に規則正しく整列したカーボン・ナノ・ファイバを生成できる。従って、例えば上述した電界放射型表示装置用の電子放出源としての用途を前提とするのであれば、この強力なミラー磁場を形成することが、極めて有効であると推測できる。なお、基板16の表面付近に約 300 [G] という比較的

(10)

17

に強力なミラー磁場を形成した場合にも、当該基板16の表面付近に約80[G]のミラー磁場を形成した上記図14の場合と同様の実験結果が得られた。

【0061】[第7の実験] 第7の実験として、上述したドーピング用ガス供給ポート4から真空槽1内に反応性ガスを供給し、この反応性ガスを供給することによりカーボン・ナノ・ファイバの成長がどのように影響を受けるのかを確認するための実験、を行った。具体的には、反応性ガスとして、窒素ガス(N_2)を用い、これをプラズマ発生用のアルゴンガスと略同じ流量(即ちアルゴンガスの流量の約100[%]に相当する流量)で真空槽1内に供給する。なお、この窒素ガスを供給することにより真空槽1内の圧力が上昇するが、この上昇分については、上述したコンダクタンス弁等の圧力調整機構により調整する(減圧させる)。この第7の実験においても、基板16として、ガラス板の表面にITO処理したもの用いる。これ以外の条件は、第1の実験と同様である。

【0062】本第7の実験結果を、図15及び図16に*

プラズマガス	C 1s	N 1s	Ar 2p	Ar 2s
Ar	91.55	3.83	0.00	4.62
Ar + N ₂	25.00	68.00	0.00	5.52

【0065】この表1から明らかなように、窒素をドーピングする場合としない場合とでは、電子構造によって(例えばC 1s及びN 1sにおいて)原子比が大きく異なる。また、固有抵抗値も、 $1 \times 10^{-4} [\Omega \cdot cm]$ (概略グラファイトの固有抵抗値)から $1 \times 10^{-8} [\Omega \cdot cm]$ の範囲で可変できた。

【0066】このように上記各実験により、本実施の形態によれば、上述した従来技術のものに比べて低温でカーボン・ナノ・ファイバを成長でき、また、このカーボン・ナノ・ファイバの形状や大きさ、生成分布、性質等を制御できることが、確認できた。

【0067】本実施の形態においては、図1の構成による装置を用いてカーボン・ナノ・ファイバを生成したが、これに限らない。即ち、図1は、飽くまで本発明を実現するための一例であって、本実施の形態と同様の作用及び効果を奏するのであれば、当該図1以外の構成の装置により、本発明を実現してもよい。

【0068】なお、ここでは、プラズマ発生用ガスとして、アルゴンガスを用いたが、これ以外のガスを用いてもよい。また、陰極6の輻射熱により鉄フタロシアニン13を昇華させたが、例えばYAGレーザ等の熱エネルギー照射手段や各種ヒータ等の加熱手段により、当該鉄フタロシアニン13を昇華させてもよい。

【0069】そして、バイアス用電源装置14により、陽極10と基板16との間にバイアス電力を印可するよ

18

*示す。なお、図16は、図15の拡大図である。これら各図から明らかのように、上記窒素ガスをドーピング(添加)することにより、上述した各図に示すカーボン・ナノ・ファイバよりも遙かに細いファイバが生成されることが判る。また、形状も全く異なる。即ち、窒素ガスをドーピングすることにより、形状及び寸法の異なるカーボン・ナノ・ファイバを生成できることが、確認された。

【0063】また、本第7の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバの成分を、X線光電子分光法(XPS)により分析してみた。その結果を、図17に示す。同図に示すように、上記カーボン・ナノ・ファイバ内に、ドーピングした窒素の存在が確認できた。即ち、当該窒素をドーピングすることにより、性質の異なるカーボン・ナノ・ファイバを生成することができる。表1に、窒素をドーピングする場合としない場合との原子比(Atomic Percent)を示す。

【0064】

【表1】

うに構成したが、これに限らない。例えば、陰極6と基板16との間にバイアス電力を印可してもよい。また、基板16については、場合に応じて、これを接地電位に接続したり、或いは電気的に浮かせて所謂フローティング状態としてもよい。更に、基板16を保持する基板支持部15は、陽極10と一体に構成してもよい。そして、基板16の表面を軸線1aに対向させた状態で、当該基板16を回転(所謂自転)させながらファイバ生成を行なうよう、基板支持部15を構成してもよい。

【0070】更に、本実施の形態では、真空槽1内に磁界を形成するのに、2つの磁石18、19を用いたが、このうちいずれかを排除してもよい。また、これら磁石18、19は、プラズマ5の中心軸1aから外れた位置に設けてもよい。そして、これら磁石18、19を電磁石構成としたが、例えば永久磁石等の他の態様のもので構成してもよい。

【0071】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、プラズマCVD法を利用してカーボン・ナノ・ファイバを生成するので、当該ファイバの生成対象となる被対象物の温度上昇を抑制できる。従って、例えば被対象物がITO等の耐熱性の低い材料を用いたものである場合でも、当該被対象物の変形や変性を招くことなく、カーボン・ナノ・ファイバを生成できる、という優れた効果がある。また、カーボン・ナノ・ファイバの生成過程において、

(11)

19

例えば被対象物にバイアスを掛けたり、真空槽内に磁界を形成したり、更にはこれらの条件を経時的に変化させることによって、カーボン・ナノ・ファイバの形状や大きさ、分布、或いは性質等を任意に制御できる、という極めて有効な効果をも奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る装置の一実施の形態を示す概略構成図である。

【図2】同実施の形態の実施例としての第1の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図3】同第1の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバの成分をX線解析装置で分析した結果を示す図である。

【図4】同第1の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバの電界放射特性を示すグラフである。

【図5】図2とは別の部分を電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図6】図2及び図5とは別の部分を電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図7】同実施の形態の実施例としての第2の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図8】図7とは別の部分を電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図9】同実施の形態の実施例としての第3の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図10】図9とは別の条件で生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図11】同実施の形態の実施例としての第4の実験に

20

より生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図12】同実施の形態の実施例としての第5の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図13】同実施の形態の実施例としての第6の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図14】図13とは別の条件で生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

【図15】同実施の形態の実施例としての第7の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバを、電子顕微鏡で拡大して観測した写真である。

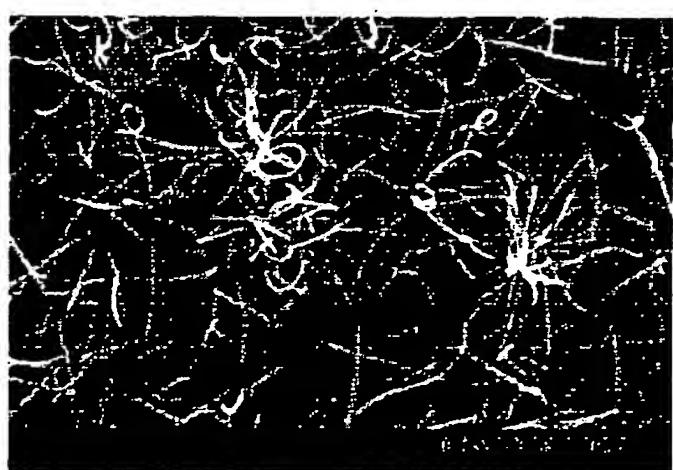
【図16】図15よりも大きい倍率で観測した写真である。

【図17】同第7の実験により生成されたカーボン・ナノ・ファイバの成分をX線光電子分光法により分析した結果を示す図である。

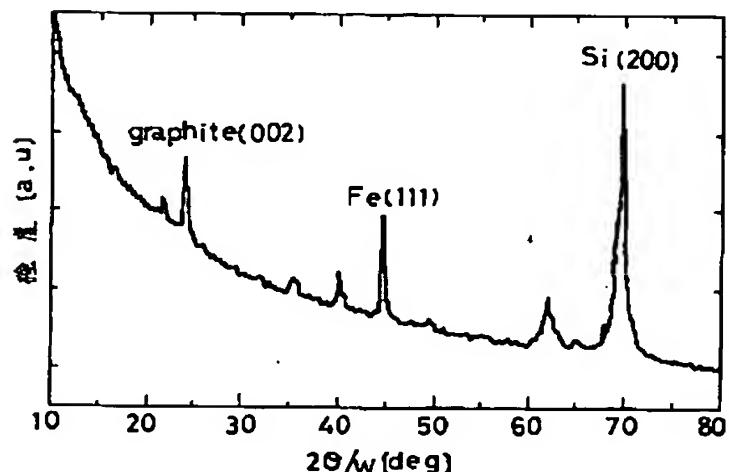
【符号の説明】

- 1 真空槽
- 2 排気ポート
- 3 プラズマ用ガス供給ポート
- 4 ドーピング用ガス供給ポート
- 5 プラズマ
- 6 陰極
- 9 プラズマ放電用電源装置
- 10 陽極
- 13 升華性物質
- 14 バイアス用電源装置
- 15 基板支持部
- 16 基板

【図2】

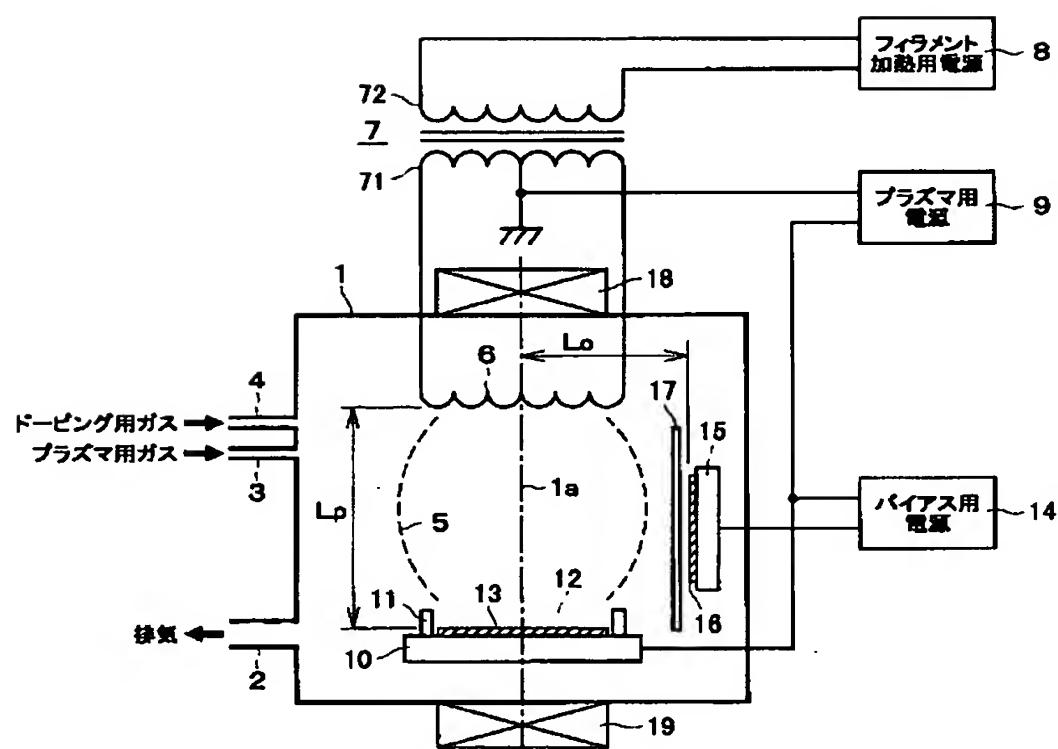


【図3】

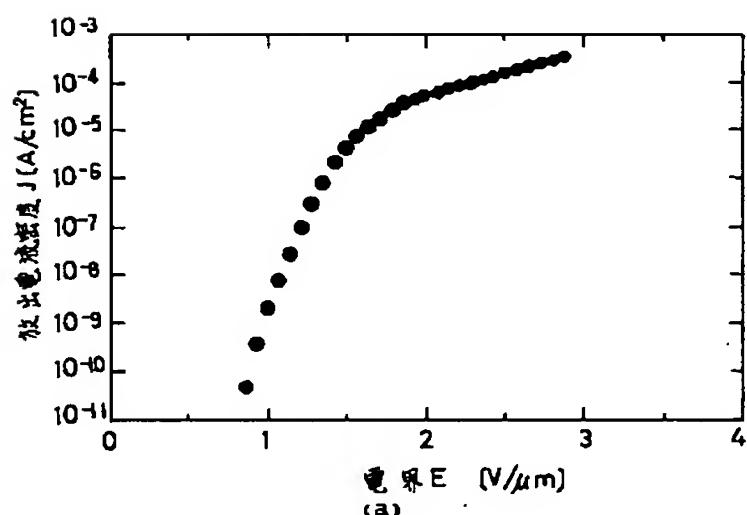


(12)

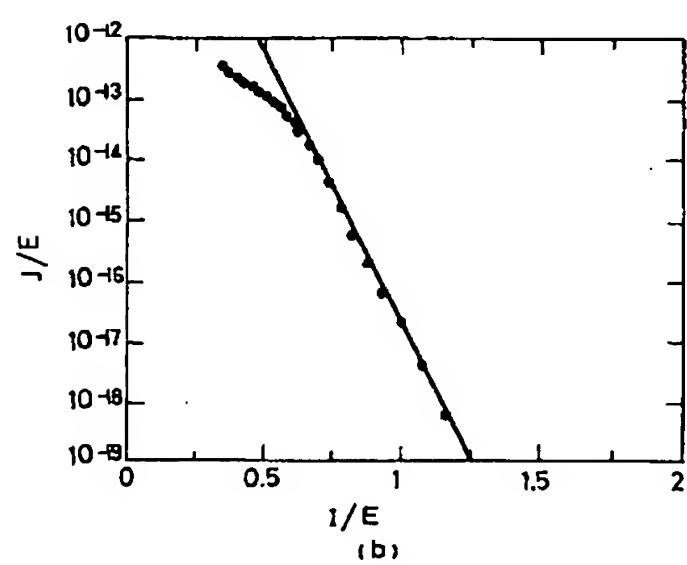
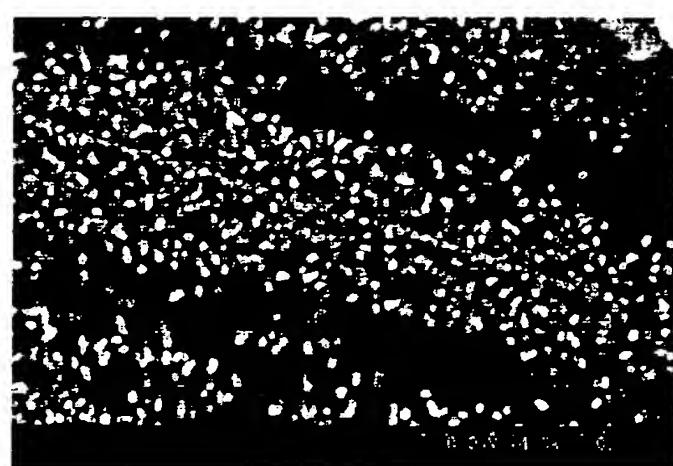
【図 1】



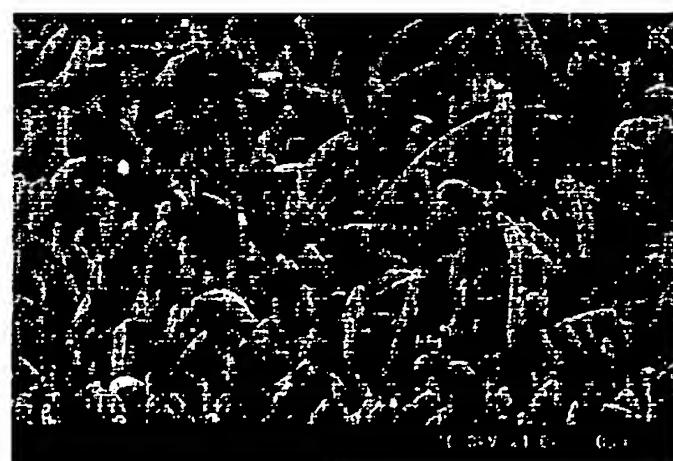
【図 4】



【図 5】

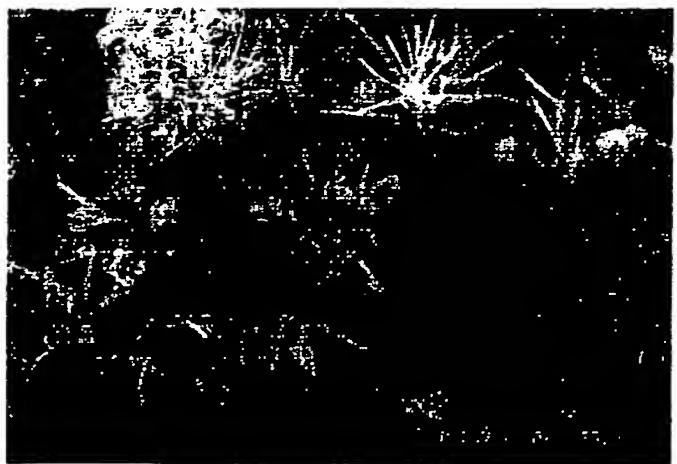


【図 6】

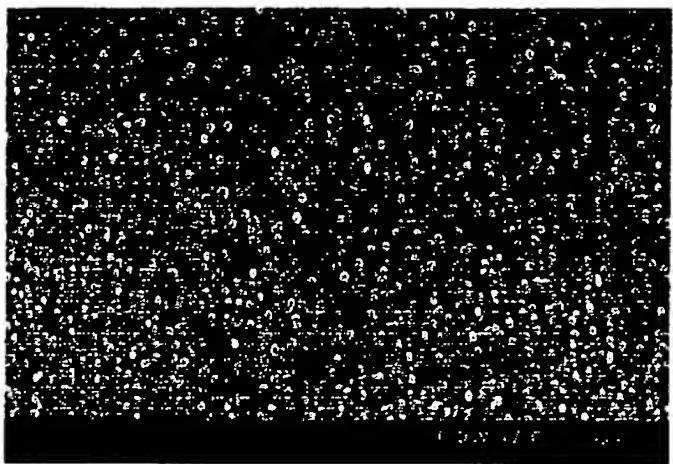


(13)

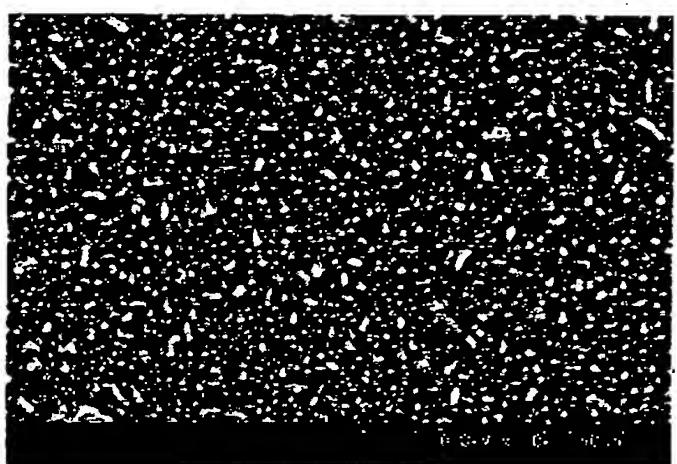
【図 7】



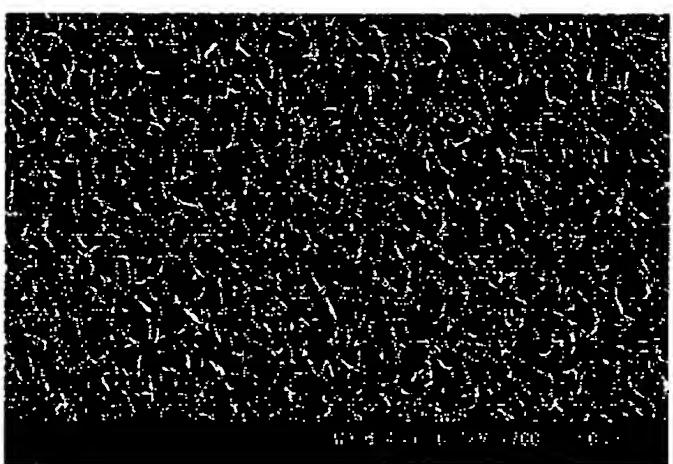
【図 8】



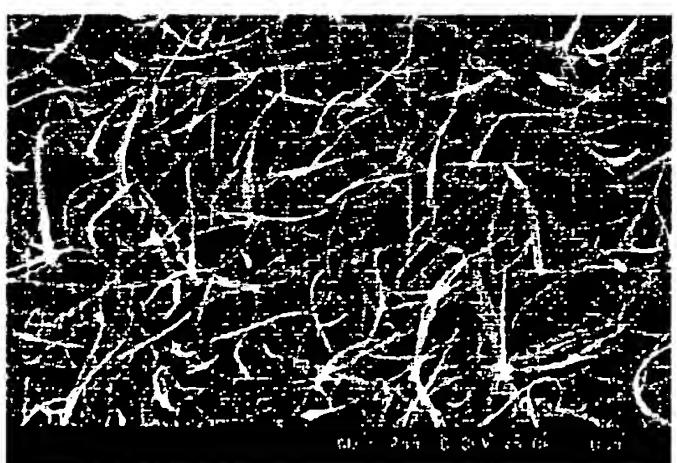
【図 9】



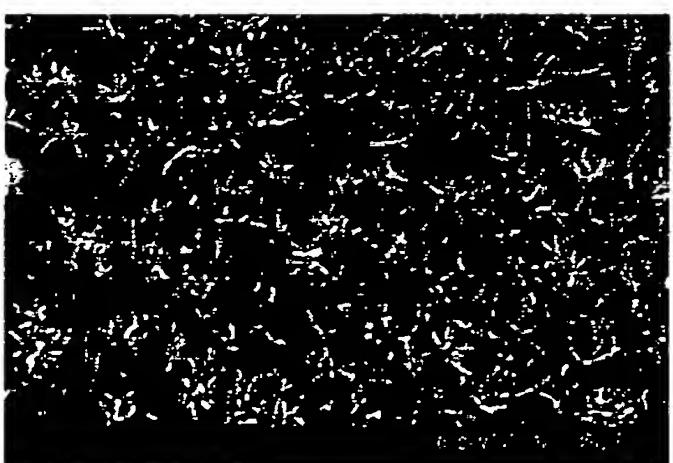
【図 10】



【図 11】

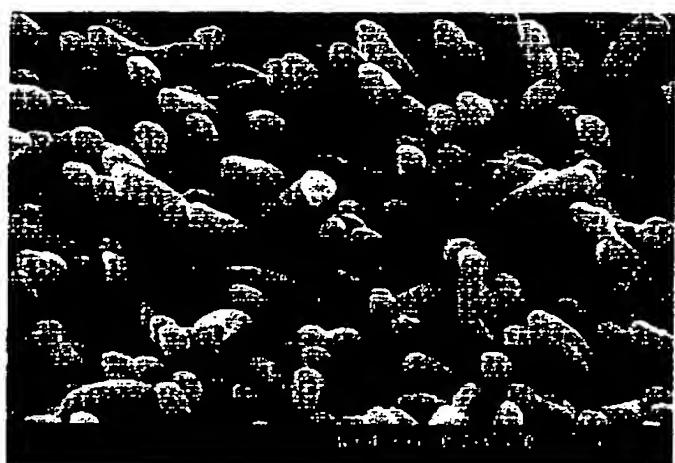


【図 12】

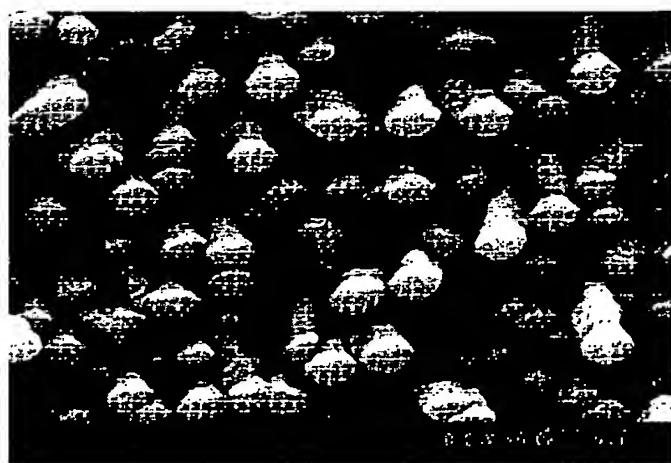


(14)

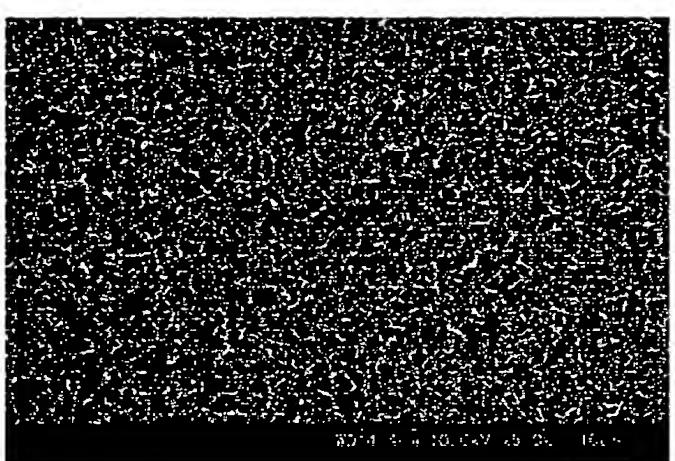
【図13】



【図14】



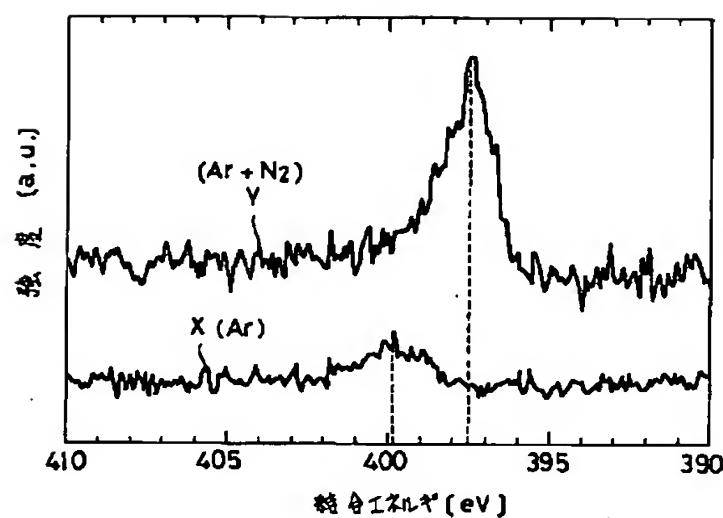
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H 01 J 9/02

識別記号

F I
H 01 J 9/02

テープコード (参考)

B

(15)

(71) 出願人 500412541

生野 孝

京都府城陽市富野高井60番6号

(72) 発明者 尾浦 憲治郎

大阪府吹田市山田西2丁目9番A 1-301
号

(72) 発明者 大倉 重治

兵庫県尼崎市武庫町1丁目43番3号

(72) 発明者 生野 孝

京都府城陽市富野高井60番6号

(72) 発明者 浅見 博

兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号

神港精機株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA01 CB01 CC00 CC09

4G075 AA23 AA70 BA01 BA05 BB02

BC04 CA02 CA03 CA42 CA48

CA63 DA01 EB01 EB41

4K030 AA11 BA27 CA04 CA06 CA12

FA01 FA10 JA05 JA15 JA16

KA26

4L037 CS03 FA03 PA06 PA19 PA24

PA28

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069756

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

D01F 9/133
B01J 19/08
B82B 3/00
C01B 31/02
C23C 16/26
H01J 9/02

(21)Application number : 2000-266621

(71)Applicant : SHINKO SEIKI CO LTD

OURA KENJIRO
OKURA SHIGEHARU
IKUNO TAKASHI

(22)Date of filing : 04.09.2000

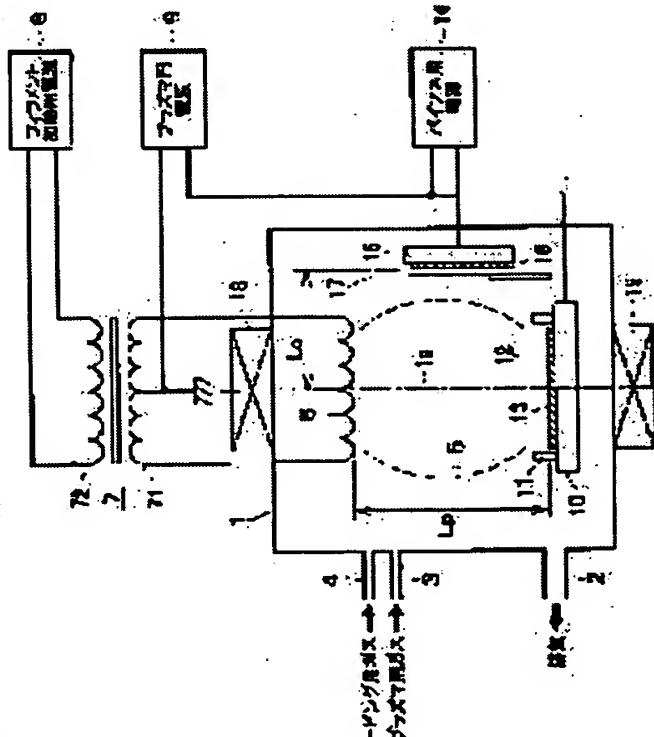
(72)Inventor : OURA KENJIRO
OKURA SHIGEHARU
IKUNO TAKASHI
ASAMI HIROSHI

(54) APPARATUS AND METHOD FOR FORMING CARBON NANOFIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a carbon nanofiber at a relatively low temperature.

SOLUTION: Argon gas is fed, via a gas port 3 for plasma, into a vacuum tank 1 whose inside is evacuated. An alternating current is applied on a cathode 6 constituted with filaments from a power sourcing apparatus 8 for heating filaments via a transformer to heat the cathode 6. When a direct current is supplied effectively between the cathode 6 and the anode 10 from a power source 9 for plasma electrical discharge in this state, plasma 5 is generated in the space between both the electrodes 6, 10. And, particles which has been sublimated from a sublimate substance 13 by the radiant heat of the cathode 6 float in the plasma 5, and the



carbon nanofiber grows on the surface of a substrate 16 by using the sublimate substance as the raw material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] the generation equipment and the generation method which generate a fibrous carbon nano fiber with this invention super-thin on the front face of substrates, such as silicon (Si) and glass, -- being related -- especially -- plasma CVD (Chemical Vapor Deposition: chemical vapor deposition) -- it is related with the equipment and the method of generating the carbon nano fiber concerned by law.

[0002]

[Description of the Prior Art] Promising ** of the above-mentioned carbon nano fiber is carried out as a source material of electron emission of for example, a field emission mold display (FED:electrical Field Emission Display). By making it collide with the fluorescent substance to which the electron emitted from cathode was applied by the anode plate, this field emission mold display makes the fluorescent substance concerned emit light, displays an image, and is the same as that of the display of the usual CRT (Cathode Ray Tube) mold, and abbreviation about this point. However, in the display of a CRT mold, to using so-called punctiform source of electron emission called an electron gun, it is premised on using the so-called source of electron emission of the shape of a field of arranging many punctiform sources of electron emission two-dimensional, and it is this point and both differ greatly with a field emission mold display.

[0003] In order to realize the source of electron emission of the shape of an above field, so to speak, a needlelike thing acute super-thin is needed as each source of punctiform electron emission which constitutes the source of electron emission of the shape of this field. Moreover, thing ** with the so-called good emission property that electronic bleedoff effectiveness is high is desired as much as possible. Then, promising ** of the above-mentioned carbon nano fiber is carried out as this source of electron emission.

[0004] As equipment which generates this carbon nano fiber, there is a thing using the conventional, for example, heat, CVD method. This generates the above-mentioned carbon nano fiber by using the mixed dilution gas and ethylene of ammonia and helium as a raw material, and giving and carrying out the chemical reaction of the heat energy to this.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to the conventional technology of using the above-mentioned heat CVD method, the substrate from which the temperature in a vacuum tub (chamber) rises to about 700 [**], and is set as the generation object of a carbon nano fiber by this temperature rise deforms, or there is a problem that it may denaturalize. Although what formed ITO (Indium Tin Oxide) may be used for a glass plate as a substrate when manufacturing the source of electron emission for the above-mentioned field emission mold displays especially This ITO was weak with heat, for example, since a property may have deteriorated, as a result it may have exfoliated when that temperature exceeds about 450 [**], with the above-mentioned conventional technology, it was very difficult to generate a carbon nano fiber to such a heat-resistant low substrate.

[0006] Then, this invention aims at offering the equipment and the method of generating a carbon nano fiber at low temperature conventionally. Moreover, be just going to let it be the object of this invention to enable it the configuration of a carbon nano fiber, magnitude, distribution, and to control properties, such as specific resistance, etc. further.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, a plasma-CVD method is used in this invention. Namely, a vacuum tub by which, as for generation equipment of this invention, the interior is exhausted with an exhaust air means, A plasma generating means to generate plasma in the above-mentioned vacuum tub, and a predetermined location in the above-mentioned vacuum tub, For example, a support means which arranges objects-ed, such as a substrate set as the generation object of a carbon nano fiber, and supports this on the outskirts of plasma in an ambient atmosphere of plasma, A feeding means to supply a source material used as a raw material of a carbon nano fiber in the state of a gas in the above-mentioned vacuum tub is provided.

[0008] According to this invention, a gas raw material (the so-called material gas) supplied in a vacuum tub is excited by high plasma of energy, or is dissociated. Thereby, a radical of an atom or a molecule is formed and carbon accumulates on a front face of an object-ed by the reaction between these active particles. And when this deposition continues, a carbon nano fiber grows. Thus, it has checked by experiment that a carbon nano fiber grew by plasma-CVD method.

[0009] In addition, the above-mentioned source material may be sublimability matter. In this case, the above-mentioned feeding means can be constituted as resemble a maintenance means to hold sublimability matter for example, in a vacuum tub, and a heating means to which the sublimability matter concerned is made to heat and sublimate. As sublimability matter said here, an iron phthalocyanine (Fe-Phthalocyanine:C₃₂H₁₆N₈Fe) etc. can be used, for example. Moreover, they are ******, such as a means to irradiate a heater of a contact or a non-contact mold (infrared radiation type) using a filament, a ceramic, etc. as a heating means, and the so-called heat energy of laser etc., for example.

[0010] The 1st electrode which the above-mentioned plasma generating means in this invention is established in the above-mentioned vacuum tub, and emits a thermoelectron, The 2nd electrode prepared in the condition of separating the 1st electrode of the above, and a gap and countering in the above-mentioned vacuum tub, A 1st electric power supply means to make the 2nd electrode of the above absorb a thermoelectron emitted from the 1st electrode of the above by supplying the 1st power to each above 1st and 2nd inter-electrode one, It can constitute "Resemble a 1st gas supply means to supply the 1st gas for plasma generating in the above 1st and each 2nd inter-electrode space especially, in the above-mentioned vacuum tub."

[0011] According to this configuration, where the 1st gas is supplied in each 1st and 2nd inter-electrode space, if the 1st power is supplied to each [these] inter-electrode one, induction of the plasma discharge will be carried out, namely, plasma will occur. In addition, use the 1st electrode as cathode, for example, and let the 2nd electrode be an anode plate here. And if power of a direct current is effectually supplied to each [these] inter-electrode ones as the 1st power of the above, the above-mentioned plasma will carry out induction. Incidentally, filaments, such as a product made from a tungsten which heats by supply of alternating current power and emits a thermoelectron, etc. can constitute the 1st electrode, and it can constitute the 2nd electrode with an outline tabular metal. Moreover, as the 1st gas, an argon (Ar) etc. can be used, for example.

[0012] As for the above-mentioned 1st electric power supply means which is the supply source of the 1st power of the above, it is desirable to constitute so that it can carry out adjustable [of the mode of the 1st power concerned] to arbitration. If it does in this way, a generating condition of the above-mentioned plasma can be controlled, as a result it can control like a growth fault of a carbon nano fiber. In addition, as for a mode of the 1st power of the above said here, forms, frequency, etc. of the power (wave) concerned, such as magnitude of the power including for example, a voltage value, a power value, etc. concerned, and the shape of a direct current, an alternating current, or a pulse, say *****.

[0013] And it is desirable to also constitute the above-mentioned 1st gas supply means so that it can

carry out adjustable [of the amount of supply of the 1st gas of the above] to arbitration. Also by making adjustable the amount of supply of this 1st gas, a generating condition of plasma can be controlled and a pressure in a vacuum tub etc. can be controlled.

[0014] Moreover, in this invention, the above-mentioned plasma generating means may be constituted so that the perimeter of the axis concerned may be made to generate plasma focusing on a certain axis. In this case, the above-mentioned support means -- the above-mentioned axis and abbreviation -- a surface portion set as the generation object of a carbon nano fiber in the above-mentioned object-ed and the so-called field for fiber generation are located in a place which separated a predetermined gap from the axis concerned toward a right-angled direction. And preferably, a processed material is supported so that a field for fiber generation may accomplish abbreviation parallel to an axis, so that an angle to which a field for fiber generation specifically constitutes this field for fiber generation to an axis to the above-mentioned axis so that abbreviation opposite may be carried out may become within the limits which is **30 degrees.

[0015] In addition, the above-mentioned support means may constitute distance from the above-mentioned axis to a field for fiber generation of an object-ed so that it can carry out adjustable to arbitration. In this case, it is desirable to enable setting out to arbitration within the limits of distance which carries out considerable [of the distance from the above-mentioned axis to a field for fiber generation of an object-ed] to 10 [%] of plasma length in a direction which meets the axis concerned thru/or 200 [%], respectively. If it does in this way, a growth process of a carbon nano fiber can be controlled, as a result a configuration of the fiber concerned, magnitude, distribution, etc. can be controlled.

[0016] Furthermore, in this invention, a forced-cooling means to cool the above-mentioned object-ed compulsorily may be established. If it does in this way, a temperature rise of an object-ed in a fiber generate time can be controlled, as a result deformation, denaturation, etc. of the object-ed concerned can be prevented. Moreover, it has checked by experiment that a configuration of a carbon nano fiber, magnitude, generation distribution, etc. are also controllable by cooling an object-ed in this way. In addition, a forced-cooling means said here is realizable with a liquid cooling means which used coolant, such as liquid nitrogen, a gas cooling means using a gas refrigerant or a thermoelectric-cooling means using a Peltier device, etc. by cooling an object-ed indirectly through the direct or above-mentioned support means.

[0017] And in this invention, a 2nd electric power supply means to supply the 2nd power as the so-called bias between the above-mentioned object-ed and a predetermined reference potential may be established. As the 2nd power said here, direct current power, alternating current power (so-called low frequency power, high-frequency power, etc. are included) or pulse power (pulse shape contains both symmetry / unsymmetrical thing to 0V neutral potential in a positive negative direction), etc. can be used, for example. What is necessary is especially, just to supply the 2nd power concerned between this 2nd electrode and the above-mentioned object-ed by making into a reference potential potential of the 2nd electrode which functions as cathode, when equipment of this invention has the 1st electrode of the above, and the 2nd electrode as a component of the above-mentioned plasma generating means. In this case, the 2nd power of the above is set up so that the effectual potential difference between these 2nd electrodes and an object-ed may become the value of about 100 [**] [%] within the limits of the above 1st and the effective potential difference in each 2nd inter-electrode one. In addition, it replaces with supplying the 2nd power concerned, the 2nd electrode and object-ed are short-circuited electrically, or it is good also as an insulating condition (the so-called floating).

[0018] When it is a mode of the 2nd power concerned, for example, magnitude and a wave-like form, and alternating current power, the 2nd electric power supply means which is the supply source of the 2nd power of the above may constitute the frequency etc. so that it can carry out adjustable to arbitration. Thus, by making adjustable bias which carries out a seal of approval to an object-ed, a growth process of a carbon nano fiber to the object-ed concerned can be controlled, as a result a configuration of the fiber concerned, magnitude, distribution, etc. can be controlled.

[0019] Moreover, in this invention, magnetic field means forming which forms a magnetic field in the

above-mentioned vacuum tub may be established. That is, since plasma is influenced by magnetic field, by imposing the magnetic field concerned, a generating condition of the plasma concerned, such as plasma density, can be changed, as a result an operation of plasma energy over an object-ed can be changed.

[0020] In addition, when a plasma generating means is constituted so that the perimeter of the axis concerned may be made to generate plasma focusing on a certain axis as mentioned above, it is desirable to form the above-mentioned magnetic field in the direction which meets the axis concerned. Moreover, as for the above-mentioned magnetic field means forming which forms this magnetic field, it is desirable to constitute a mode, for example, a configuration, a direction or reinforcement of the magnetic field concerned, etc. so that it can carry out adjustable to arbitration. Especially about magnetic field strength, it can be made to carry out within the limits of 10 [G] thru/or 300 [G] adjustable [of the magnetic field strength concerned] freely in near the field for fiber generation of an object-ed. If it does in this way, an operation of plasma energy over an object-ed can be controlled, as a result a configuration of a carbon nano fiber, magnitude, distribution, etc. can be controlled more in details.

[0021] Furthermore, in this invention, a 2nd gas supply means to supply the 2nd gas for doping (addition) in the above-mentioned vacuum tub may be established. Thus, by doping the 2nd gas, generable [a carbon nano fiber with which properties else /, such as a configuration, / such as specific resistance, differ]-as compared with case where the doping concerned is not performed ** has checked by experiment. As the 2nd gas said here, there is compound gas, such as a hydrogen sulfide which contains gas, such as nitrogen, hydrogen, cyanogen, an argon, and oxygen, or these gas, for example, etc. Moreover, compound gas which uses gas of halogen systems, such as a fluorine, a bromine, and chlorine, the shape of a straight chain, annular hydrocarbon gas, or these gas as a component can also be used. What is necessary is just to choose suitably about using any of these as the 2nd gas according to a use, the object, etc. of a carbon nano fiber which it is going to generate.

[0022] In addition, as for the above-mentioned 2nd gas supply means, it is desirable to constitute so that it can carry out adjustable [of the amount of supply of the 2nd gas] to arbitration. If it does in this way, a property of a carbon nano fiber is more controllable in details.

[0023] A generation method of the above-mentioned carbon nano fiber is also presented with this invention. Namely, an exhaust air process which exhausts the inside of a predetermined vacuum tub and an arrangement process which arranges objects-ed, such as a substrate set as the generation object of a carbon nano fiber, in a predetermined location in the above-mentioned vacuum tub, By performing a plasma generating process in which plasma is generated in the above-mentioned vacuum tub, and a feeding process which supplies a source material used as a raw material of a carbon nano fiber in the state of a gas in the above-mentioned vacuum tub The same thing as a carbon nano fiber which generates with the generation equipment of this invention and is obtained is generable.

[0024] In addition, in a generation process of a carbon nano fiber by this generation method, a configuration of the carbon nano fiber concerned, magnitude, distribution, or a property is controllable to arbitration by changing the amount of supply of each above 1st and mode [of each 2nd power], 1st, and 2nd gas, and a mode of a magnetic field with time.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of 1 operation of this invention is explained with reference to drawing 17 from drawing 1 . Drawing 1 is the outline block diagram of the generation equipment of the carbon nano fiber concerning the gestalt of this operation. This equipment is equipped with the vacuum tub (chamber) 1 as shown in this drawing. This vacuum tub 1 is metal things, such as stainless steel, and is electrically connected to touch-down potential (GND). And three ports called an exhaust port 2, the gas supply port 3 for plasma, and the gas supply port 4 for doping are established in the side-attachment-wall portion of this vacuum tub 1.

[0026] Each above-mentioned port 2 thru/or among 4, an exhaust port 2 is for exhausting the air in the vacuum tub 1 outside, and the vacuum pump which is not illustrated as an exhaust air means to perform exhaust air concerned is combined with this exhaust port 2. On the other hand, the gas supply port 3 for plasma is for supplying the gas for generating the plasma 5 later mentioned in the vacuum tub 1, and

argon (Ar) gas is used as this gas for plasma generating here. The argon gas for this plasma generating is equivalent to the 1st gas given in a claim, and a means which is not illustrated to supply this argon gas in the vacuum tub 1 is equivalent to the 1st gas supply means given in a claim. And the gas supply port 4 for doping is for supplying the reactant gas for doping later mentioned in the vacuum tub 1. As this reactant gas, there is compound gas, such as a hydrogen sulfide which contains gas, such as nitrogen, hydrogen, cyanogen, an argon, and oxygen, or these gas, for example, etc. Moreover, ***** such as compound gas which uses the gas of halogen systems, such as a fluorine, a bromine, and chlorine, the shape of a straight chain, annular hydrocarbon gas, or these gas as a component. The reactant gas for this doping is equivalent to the 2nd gas given in a claim, and a means which is not illustrated to supply this 2nd gas in the vacuum tub 1 is equivalent to the 2nd gas supply means given in a claim. In addition, although not shown in drawing, the various piping devices demanded by the usual vacuum pipe lines, such as a vacuum valve and a flowmeter, respectively are prepared in each port 2 thru/or 4, and adjustment of each flow rate etc. is enabled at arbitration. These port 2 thru/or 4 can also be prepared in for example, not only the side attachment wall of the vacuum tub 1 but a ceiling portion, or a base portion.

[0027] The cathode 6 which consists of the filament made from a tungsten is established in a part for the abbreviation center section of the ceiling approach in the above-mentioned vacuum tub 1. This cathode 6 is connected to the secondary coil 71 of the input insulating transformer 7 in the exterior of the vacuum tub 1, and the upstream coil 72 of this transformer 7 is connected to the output terminal of the power unit 8 for filament heating for heating the cathode 6 concerned. Furthermore, the abbreviation middle point of the secondary coil 71 of a transformer 7 is connected to touch-down potential and one side of the output terminal of the power unit 9 for plasma discharge mentioned later. In addition, it may replace with the above-mentioned power unit 8 for filament heating, for example, commercial alternating current power may be directly supplied to the upstream coil 72 of a transformer 7. Moreover, alternating current power may not be supplied to cathode 6, but direct current power may be supplied. DC-power-supply equipment with the high withstand voltage engine performance may be adopted as a power unit 8 for filament heating, and, specifically, the output may be directly supplied to cathode 6. In this case, what is necessary is just to let the end of the filament which constitutes the cathode 6 concerned, or its pars intermedia be touch-down potential. Moreover, it is [decline / in the rate of a ripple of the current which inserts a rectification smoothing circuit between the secondary coil 71 of an insulating transformer 7, and cathode 6, and is supplied to the cathode 6 concerned] good in drawing. The cathode 6 said here corresponds to the 1st electrode given in a claim. Moreover, this cathode 6 functions on a claim also as a heating means of a publication.

[0028] on the other hand, a gap is separated from the above-mentioned cathode 6 to a part for the abbreviation center section of the base approach in the vacuum tub 1, and the upper surface is made it to counter the cathode 6 concerned -- as -- for example, an outline -- the anode plate 10 of the flat shape of discoid or a rectangular parallelepiped is formed. The wall 11 which projects toward the upper part along that periphery is formed in the upper surface of this anode plate 10, and the raw material hold section 12 is formed inside the wall 11 concerned of this. And the sublimability matter 13 used as the raw material of the carbon nano fiber which is the generation specified substance by this generation equipment is held in this hold section 12. Here, for example, an iron phthalocyanine is used as this sublimability matter 13. Moreover, it is metal things, such as stainless steel, and the anode plate 10 is connected to one side of the output terminal of another side of the above-mentioned power unit 9 for plasma discharge, and the output terminal of the power unit 14 for bias mentioned later. In addition, this anode plate 10 corresponds to the 2nd electrode given in a claim, and corresponds to the maintenance means given [the above-mentioned raw material hold section 12 formed in the upper surface of this anode plate 10] in a claim. And the power unit 9 for plasma discharge corresponds to the 1st electric power supply means given in a claim.

[0029] furthermore -- the portion which is a portion near [in the vacuum tub 1] the side attachment wall, and is located between the above-mentioned cathode 6 and an anode plate 10 -- the side attachment wall of the vacuum tub 1 concerned -- meeting -- for example, an outline -- the flat substrate supporter

15 of the shape of discoid or a rectangular parallelepiped is formed. And the substrate 16 which is the generation object of a carbon nano fiber is fixed to the medial surface (field turned to inside the vacuum tub 1) of this substrate supporter 15 by the predetermined fixed means which is not illustrated, where that field for fiber generation is turned inside the vacuum tub 1. Furthermore, the front face (field for fiber generation) of this substrate 16 is established in the metal shutters 17, such as stainless steel, by the wrap condition. According to the movable device which is not illustrated, this shutter 17 moves along the front face of the above-mentioned substrate 16, and covers or opens the front face of the substrate 16 concerned if needed. In addition, the substrate supporters 15 are metal things, such as stainless steel, and are connected to the output terminal of another side of the above-mentioned power unit 14 for bias.

Moreover, this substrate supporter 15 is constituted also so that it can carry out adjustable [of the distance L_0 from concerned medial-axis 1a in a right-angled direction to the front face of a substrate 16] to arbitration to the medial axis (axis which specifically connects the center of cathode 6, and the center of an anode plate 10) of the vacuum tub 1 shown in this drawing by alternate long and short dash line. This substrate supporter 15 corresponds to a support means given in a claim, and the power unit 14 for bias corresponds to the 2nd electric power supply means of a publication at a claim.

[0030] Moreover, although not shown in drawing, the tube for cooling is prepared in the interior of the above-mentioned substrate supporter 15, and when cooling solvents, such as liquid nitrogen, circulate the inside of this tube for cooling, it is constituted so that a substrate 16 can be compulsorily cooled through the substrate supporter 15 concerned. This configuration corresponds to a forced-cooling means given in a claim. In addition, this forced-cooling means is realizable also by using, other means, for example, gas refrigerant, or using thermoelectric-cooling equipment.

[0031] Furthermore, it is the exterior of the vacuum tub 1 and magnets 18 and 19 are formed in the portion by the side of the upper part of the vacuum tub 1 concerned, and the portion by the side of a lower part, respectively. These magnets 18 and 19 are electromagnets which operate with the power unit which is not illustrated, for example, and generate the magnetic field of arbitration in the vacuum tub 1 by supply of the power from the power unit concerned. These magnets 18 and 19 correspond to a magnetic field generating means given in a claim.

[0032] With the generation equipment constituted as mentioned above, in order to generate a carbon nano fiber on a substrate 16, it is based on the following procedure.

[0033] That is, first, as shown in drawing 1, the iron phthalocyanine 13 as a raw material is supplied to the raw material hold section 12 formed in the upper surface of an anode plate 10. And the inside of the vacuum tub 1 is exhausted with the vacuum pump mentioned above, and the pressure in the vacuum tub 1 concerned is decompressed to 4×10^{-4} [Pa] thru/or 3×10^{-4} [Pa]. At this time, a shutter 17 is in the condition (namely, condition which covered the front face of a substrate 16) of having closed.

[0034] The above-mentioned vacua is maintained about several minutes during a certain 1 scheduled time, for example. This is for making the impure gas by which occlusion is carried out to the wall surface concerned etc. emit from the wall surface of the vacuum tub 1 etc. In addition, bleedoff of the occluded gas concerned may be promoted by heating cathode 6 and raising the temperature in the vacuum tub 1 at this time. However, the power unit 8 for filament heating needs to adjust the power supplied to the above-mentioned cathode 6 as [so that the iron phthalocyanine 13 may not sublime by the temperature rise in the vacuum tub 1 concerned in this case].

[0035] After finishing bleedoff of the above-mentioned occluded gas, argon gas is supplied in the vacuum tub 1 from the gas supply port 3 for plasma generating. And pressure-regulator styles, such as for example, a conductance valve which is not illustrated, adjust the pressure in the vacuum tub 1 within the limits of 10^{-2} [Pa] thru/or 10 [Pa].

[0036] Next, as opposed to cathode 6, alternating current power is supplied from the above-mentioned power unit 8 for filament heating. Thereby, cathode 6 heats and the temperature in the vacuum tub 1 rises. And the iron phthalocyanine 13 sublimates by radiation of the infrared radiation generated with this temperature rise and filament. In addition, although the pressure in the vacuum tub 1 rises a little by this sublimation, the pressure in the vacuum tub 1 concerned is adjusted to the pressure of the above-mentioned regularity by the above-mentioned pressure-regulator style after a while. And this condition

is maintained about several minutes during a certain 1 scheduled time, for example, and the condition in the vacuum tub 1 (ambient atmosphere) is stabilized.

[0037] If the condition in the vacuum tub 1 is stabilized next, direct current power will be supplied between cathode 6 and an anode plate 10 from the power unit 9 for plasma discharge. Then, the plasma 5 occurs between these cathode 6 and an anode plate 10 by argon gas and the sublimation gas of the iron phthalocyanine 13. This plasma 5 is generated around the axis 1a concerned focusing on the above-mentioned axis 1a which connects each center of cathode 6 and an anode plate 10. And the gas particle of the iron phthalocyanine 13 is excited by generating of this plasma 5, or it dissociates. In addition, the power supplied to the above-mentioned cathode 6 and an anode plate 10 may supply the power of other forms, such as unsymmetrical pulse power, that what is necessary is just the power which produces a voltage drop in direct current among two poles effectually.

[0038] And a magnetic field (magnetic field) is formed in the direction which operates each electromagnets 18 and 19, for example, meets the above-mentioned axis 1a in the condition that the above-mentioned plasma 5 has occurred. This controls the density of the plasma 5 to arbitration.

[0039] then, if a shutter 17 is opened, and the front face of a substrate 16 is made into an open condition namely,, the molecule or atom which excitation was carried out or was dissociated [above-mentioned] by the front face of a substrate 16 will accumulate. and this condition -- between fixed time amount, for example, dozens of minutes, -- or continuation for several hours grows up a carbon nano fiber into the front face of a substrate 16. It has checked that this carbon nano fiber grew by the experiment mentioned later.

[0040] After [a certain] carrying out degree (on level of hope) growth, the above-mentioned carbon nano fiber closes a shutter 17, and terminates the growth concerned. And with the above, operation of this generation equipment is suspended with the procedure of reverse, and a series of fiber generation activities are ended. In addition, in case a substrate 16 is taken out after this activity termination and from the inside of the vacuum tub 1, a certain fixed cooling-off period may be kept.

[0041] According to the gestalt of this operation, since a carbon nano fiber is generable by the plasma-CVD method, the fiber generation concerned is realizable at low temperature in comparison. Therefore, there is also no possibility of causing deformation and deterioration of a substrate 16. moreover, the substrate 16 -- for example, heat-resistant low things, such as ITO mentioned above, or the thing which used this -- it comes out, and even if it is, a carbon nano fiber is generable. Therefore, with the conventional technology of using the heat CVD method mentioned above, the equipment of the gestalt of this operation is applicable also to the material (field) for which fiber generation was impossible.

[0042] furthermore , in the generation process of the above-mentioned fiber , it have check by experiment that the configuration of a carbon nano fiber be also controllable (make it change) by cool a substrate 16 compulsorily with the forced cooling means mentioned above , impress bias power between a substrate 16 and an anode plate 10 with the power unit 14 for bias , or change a direction , magnitude , etc. of the above-mentioned magnetic field . Moreover, it has also checked by experiment that the configuration of the carbon nano fiber concerned changed also with the distance Lo from above-mentioned axis 1a of a substrate 16. And after supplying reactant gas in the vacuum tub 1 from the gas supply port 4 for doping mentioned above, when fiber generation was performed, it has also checked by experiment that properties, such as specific resistance of a carbon nano fiber, changed. Hereafter, the details of these experiments are explained as an example of the gestalt of this operation.

[0043]

[Example] The experiment for checking that a carbon nano fiber grows by the above-mentioned method as the [1st experiment] 1st experiment was conducted.

[0044] The monograph affair in the experiment of **** 1 is as follows. namely, the distance between cathode 6 and an anode plate 10 -- if it puts in another way -- the length (plasma length) Lp of the plasma 5 -- Lp** -- it is set as 40 [mm]. and -- the plasma -- five -- a medial axis -- it is also -- the above -- an axis -- one -- a -- from -- a substrate -- 16 -- a fiber -- generation -- an object -- a field -- up to -- distance -- Lo -- the above -- the plasma -- merit -- Lp -- 100-- % -- corresponding -- a size -- namely, -- Lo -- ** -- 40-- [- mm --] -- setting up . And a silicon (Si) wafer is used as a substrate 16. In addition,

the substrate 16 should perform as pretreatment ethanol ultrasonic cleaning and 10% of hydrofluoric acid treatment which are generally known. And the iron phthalocyanine of about 5 [mg] thru/or 10 [mg] is supplied to the raw material hold section 12.

[0045] Next, it exhausts with a vacuum pump to 3×10^{-4} in the vacuum tub 1 [Pa]. It can come, simultaneously alternating current power (here commercial alternating current power) is supplied from the power unit 8 for filament heating to cathode 6, and the cathode 6 concerned is made to heat. and the current which flows this condition to cathode 6 and the degree of vacuum in the vacuum tub 1 -- being certain -- it continues until it carries out degree stability (until rate of change falls within the range of 10 [**] [%]). In addition, the current which flows to cathode 6 at this time is like about 16 [A], and temperature up of the anode plate 10 is carried out to about 300 [**] with the radiant heat by the cathode 6 concerned heating. This was beforehand checked by the built-in pyrometer and built-in thermocouple which are not illustrated.

[0046] After the current which flows to the above-mentioned cathode 6, and the degree of vacuum in the vacuum tub 1 are stabilized, the argon gas for plasma generating is supplied in the vacuum tub 1, and the pressure in the vacuum tub 1 concerned is set to 5×10^{-1} [Pa]. And the power unit 9 for plasma discharge is turned on, and the direct current power of for example, a low ripple is supplied between cathode 6 and an anode plate 10. And the plasma 5 is generated among these both by setting the potential difference between each [these] electrode 6 and 10 to about 50 [V], and setting a current value to 0.3 [A] after the about 30 seconds. The so-called mirror magnetic field of about 80 [G] is formed near the front face of a substrate 16 by being able to come, simultaneously operating electromagnets 18 and 19 and generating a magnetic field in the respectively same direction. In addition, as for the temperature of an anode plate 10, lifting was checked by measurement of a pyrometer, 400 [**], or 450 [**] by generating the above-mentioned plasma 5. And this condition is continued for about 120 minutes, after this time amount progress, equipment is suspended and the experiment of **** 1 is ended.

[0047] The matter deposited on the substrate 16 by the experiment of **** 1 was observed with the electron microscope. The photograph is shown in drawing 2. In addition, 11 points currently displayed on the lower right in this drawing direction lining up side-by-side are graduations, and the numeric value as which the unit [mum] of this graduation is attached and displayed caudad expresses the size (distance to the graduation which is specifically in many items from the graduation in the end of the above-mentioned list) of the graduation concerned. As shown in this drawing, it was checked that a certain fibrous matter has accumulated on a substrate 16. Since it specified what this fibrous matter is, X-ray analysis equipment (XRD) analyzed the component of the matter concerned. The result is shown in drawing 3.

[0048] It turns out that the peak of graphite (graphite) exists in the field whose analysis angle "2 Theta/omega" is about 25 degrees so that clearly from this drawing. From this, it has proved that the above-mentioned fibrous matter contained carbon, i.e., it is a carbon nano fiber. That is, it has checked that a carbon nano fiber was generable according to the gestalt of this operation using a plasma-CVD method.

[0049] In addition, the field emission property (emission property) of the carbon nano fiber concerned was measured supposing the case where the carbon nano fiber shown in above-mentioned drawing 2 is applied to the source of electron emission for field emission mold indicating equipments mentioned above. The result is shown in drawing 4. This drawing (a) is the so-called E-J property drawing which expresses the impression electric field E over the above-mentioned carbon nano fiber with a horizontal axis, and expresses the current density J with which the carbon nano fiber concerned is ***** (ed) by the axis of ordinate. And drawing which changed this E-J property into 1/"E"- "J/E2" property using the formula of Fowler-Nordheim about the electron emission generally known is shown in this drawing (b). Generally, when 1/this "E"- "J/E2" property is straight lines-like, it accepts as what field emission has generated. That is, it is clear from this drawing (b) that 1/concerned "E"- "J/E2" property shows abbreviation linearity. From this, it is checked that the carbon nano fiber generated by the gestalt of this operation generates field emission, and application of the carbon nano fiber concerned as a source of electron emission for the above-mentioned field emission mold indicating equipments can fully expect.

In addition, in this field emission, the impression electric field E in case the above-mentioned current density J is $J^{**}10^{-6}$ [A/cm²] are made into the lower limit of field emission capacity, and the so-called threshold, and are defined in many cases. If an example is taken in this, it can be said from drawing 4 (a) that the threshold of the carbon nano fiber generated by the gestalt of this operation is about 1.4 [V/mum].

[0050] By the way, in above-mentioned drawing 2, so to speak, the carbon nano fiber is growing long and slender like the prickle of ****, and is carrying out the so-called sea urchin type of configuration. The linear dimensions of the diameter of these fibers are a number [mum] thru/or a dozens [mum] degree in a hundreds [nm] degree. However, in somewhere else on the same substrate 16, as shown in drawing 5, it was checked that the carbon nano fiber is growing only in the shape of [short] an outline cylinder. Moreover, as shown in drawing 6, the location where the linear dimension is growing like about 20 [mum] was also checked for the diameter by dozens [nm]. That is, even if it was on the same substrate 16, it was checked by the location that the growth forms of a carbon nano fiber differ. It is thought that the temperature of a substrate 16 etc. will not depend this on an uneven thing etc. by the location.

[0051] As the [2nd experiment] 2nd experiment, what carried out ITO processing on the surface of the glass plate was carried out substrate 16, and the experiment in the case of generating a carbon nano fiber was conducted according to the same conditions as the 1st above-mentioned experiment on this 16.

[0052] The experimental result is shown in drawing 7 and drawing 8. In addition, each [these] drawing is the photograph which expanded and observed somewhere else on the same substrate 16 with the electron microscope, respectively. As well as the 1st above-mentioned experiment when the glass plate by which ITO processing was carried out is used as a substrate 16 so that clearly from each [these] drawing, the carbon nano fiber of a sea urchin mold or a short outline cylinder-like carbon nano fiber is generated by the location. However, about the carbon nano fiber of a sea urchin mold, diameters are dozens [nm] and the long and slender fiber was generated compared with the case of the experiment of a linear dimension of the above 1st like about 20 [mum]. On the other hand, about the cylinder-like fiber, uniform generation distribution was acquired compared with the case of an experiment of the above 1st. In addition, exfoliation or deterioration of Above ITO were not able to be checked after this fiber generation. That is, according to the gestalt of this operation, since there was neither measurement by the pyrometer nor deterioration of ITO, it was checked at the temperature below about 450 [**] which is the heat-resistant limit (upper limit) of ITO that the fiber concerned is generable.

[0053] As the [3rd experiment] 3rd experiment, the distance Lo from medial-axis 1a of the plasma 5 to the front face of a substrate 16 was changed, and the experiment for checking how growth of a carbon nano fiber is influenced with the distance Lo concerned was conducted. It is with the case ($Lo^{**}0.1Lp$) where the above-mentioned distance Lo is set to about 10 [%] of the plasma length Lp, and the case ($Lo^{**}2Lp$) where it is referred to as about 200 [%], and, specifically, fiber generation is performed. In addition, as a substrate 16, what carried out ITO processing on the surface of the glass plate is used. Conditions other than this are the same as that of the 1st experiment.

[0054] The experimental result at the time of setting the above-mentioned distance Lo to about 10 [%] of the plasma length Lp at drawing 9 ($Lo^{**}0.1Lp$) is shown, and the experimental result at the time of considering the above-mentioned distance Lo as the abbreviation 200 of the plasma length Lp [%] is shown in drawing 10. A carbon nano fiber grows in the shape of [short] an outline cylinder, so that from each [these] drawing and the above-mentioned distance Lo is short (i.e., so that a substrate 16 is brought close to the center of the plasma 5). That is grown up fibrous turns out to be this with a long and slender carbon nano fiber reversely, so that the above-mentioned distance Lo is long (i.e., so that a substrate 16 is reversely kept away from the center of the plasma 5). That is, it was checked that the configuration of a fiber is controllable by this 3rd experiment by changing the distance Lo from the plasma 5 to the front face of a substrate 16. Moreover, even when the above-mentioned distance Lo was considered as the abbreviation 200 of the plasma length Lp [%] by the experiment of **** 3, it was also checked that a carbon nano fiber grows.

[0055] As the [4th experiment] 4th experiment, the substrate 16 was compulsorily cooled with the forced-cooling means mentioned above, and the experiment for checking how growth of a carbon nano fiber is influenced was conducted by [this] carrying out forced cooling. In addition, while using what carried out ITO processing on the surface of the glass plate as a substrate 16, the substrate 16 whole concerned is cooled below to at least 400 [**]. Conditions other than this are the same as that of the 1st experiment.

[0056] The result of the experiment of **** 4 to drawing 11 is shown. long and slender on a substrate 16, as shown in this drawing -- so to speak, the grass-like carbon nano fiber was generated in general by homogeneity. A divisor 10 [nm] and the linear dimension of the diameter of this fiber are like about 20 [mum]. That is, the effectiveness of the forced cooling concerned that a carbon nano fiber could be grown up by in general uniform distribution by carrying out forced cooling of the substrate 16 by the experiment of **** 4 was checked. Of course, according to a forced-cooling operation, since the thermal resistance of a substrate 16 improves, an ITO film exfoliates or it does not denaturalize.

[0057] The experiment for checking how growth of a carbon nano fiber is influenced was conducted by impressing bias power between an anode plate 10 and a substrate 16 from the power unit 14 for bias mentioned above as the [5th experiment] 5th experiment, and impressing this bias power. In addition, as a substrate 16, what carried out ITO processing on the surface of the glass plate is used. Moreover, the unsymmetrical pulse power which has a direct-current-voltage drop value between cathode 6 and an anode plate 10 and the actual value of an abbreviation EQC (namely, about 100 of the direct-current-voltage drop value concerned [%]) is used as bias power. however, the direction of the potential of a substrate 16 -- the potential of an anode plate 10 -- effectual -- about 20 [%] -- the above-mentioned unsymmetrical pulse power which serves as low potential is impressed. Conditions other than this are the same as that of the 1st experiment.

[0058] The result of the experiment of **** 5 to drawing 12 is shown. As shown in this drawing, on a substrate 16, a carbon nano fiber which also resembled the petal so to speak is generated. That is, it was checked that the configuration of a carbon nano fiber is changeable by hanging bias power to a substrate 16 with the experiment of **** 5.

[0059] The magnetic field imposed in the vacuum tub 1 (inside of the ambient atmosphere of the plasma 5) with the electromagnets 18 and 19 mentioned above as the [6th experiment] 6th experiment was changed, and the experiment for checking how growth of a carbon nano fiber is influenced by change of this magnetic field was conducted. By specifically forming a magnetic field in the direction which opposes mutually with each electromagnets 18 and 19, and meets, it is with the case where the so-called cusp field of about 10 [G] is formed near the front face of a substrate 16, and the case where the so-called mirror magnetic field of about 80 [G] is formed near the front face of a substrate 16 by forming the magnetic field of this direction with each electromagnets 18 and 19, respectively, and fiber generation is performed. In addition, as a substrate 16, what carried out ITO processing on the surface of the glass plate is used. Conditions other than this are the same as that of the 1st experiment.

[0060] The experimental result at the time of forming the cusp field of about 10 [G] near the front face of a substrate 16 at drawing 13 is shown, and the experimental result at the time of forming the mirror magnetic field of about 80 [G] near the front face of a substrate 16 is shown in drawing 14. The carbon nano fiber which aligned regularly in comparison is generable by forming a powerful mirror magnetic field near the front face of a substrate 16 so that clearly from each [these] drawing. If premised on the use as a source of electron emission for field emission mold displays which followed, for example, was mentioned above, it can be surmised that it is very effective to form this powerful mirror magnetic field. in addition, also when [which was called about 300 [G] near the front face of a substrate 16] it was comparatively alike and a powerful mirror magnetic field was formed, the same experimental result as the case of above-mentioned drawing 14 in which the mirror magnetic field of about 80 [G] was formed near the front face of the substrate 16 concerned was obtained.

[0061] The experiment for checking how growth of a carbon nano fiber is influenced was conducted by supplying reactant gas in the vacuum tub 1 from the gas supply port 4 for doping mentioned above as the [7th experiment] 7th experiment, and supplying this reactant gas. concrete -- as reactant gas --

nitrogen gas (N₂) -- using -- this -- the argon gas for plasma generating, and abbreviation -- it supplies in the vacuum tub 1 by the same flow rate (namely, flow rate equivalent to about 100 [%] of the flow rate of argon gas). In addition, although the pressure in the vacuum tub 1 rises by supplying this nitrogen gas, pressure-regulator styles, such as a conductance valve mentioned above, adjust a part for this lifting (it is made to decompress). Also in this 7th experiment, what carried out ITO processing on the surface of the glass plate is used as a substrate 16. Conditions other than this are the same as that of the 1st experiment.

[0062] The experimental result of **** 7 is shown in drawing 15 and drawing 16. In addition, drawing 16 is the enlarged view of drawing 15. By doping the above-mentioned nitrogen gas (addition) shows that a fiber far thinner than the carbon nano fiber shown in each drawing mentioned above is generated so that clearly from each [these] drawing. Moreover, configurations also completely differ. That is, it was checked by doping nitrogen gas that the carbon nano fiber with which a configuration differs from a size is generable.

[0063] Moreover, the component of the carbon nano fiber generated by the experiment of **** 7 was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The result is shown in drawing 17. As shown in this drawing, existence of the nitrogen doped in the above-mentioned carbon nano fiber has been checked. That is, the carbon nano fiber with which properties differ is generable by doping the nitrogen concerned. An atomic ratio (Atomic Percent) with the case where it does not consider as the case where nitrogen is doped is shown in a table 1.

[0064]

[A table 1]

プラズマガス	C 1s	N 1s	Ar 2p	Ar 2s
Ar	91.55	3.83	0.00	4.62
Ar + N ₂	25.00	68.00	0.00	5.52

[0065] An atomic ratio (setting at for example, C1s and N1s) changes greatly with electronic structures by the case where it does not consider as the case where nitrogen is doped so that clearly from this table 1. Moreover, it was able to carry out adjustable [of the specific resistance value] in 1x10⁻⁴ [omega-cm] (specific resistance value of outline graphite) to 1x10⁻⁸ [omega-cm].

[0066] thus, it has checked that according to the gestalt of this operation a carbon nano fiber could be grown up at low temperature compared with the thing of the conventional technology mentioned above, and the configuration of this carbon nano fiber; magnitude, raw component cloth, a property, etc. could be controlled by each above-mentioned experiment.

[0067] In the gestalt of this operation, although the carbon nano fiber was generated using the equipment by the configuration of drawing 1, it does not restrict to this. That is, drawing 1 is an example for realizing this invention until it gets tired, and as long as it does so the same operation and same effect as the gestalt of this operation, it may realize this invention with the equipment of the configuration of those other than the drawing 1 concerned.

[0068] In addition, as gas for plasma generating, although argon gas was used, gas other than this may be used here. Moreover, although the radiant heat of cathode 6 was made to sublimate the iron phthalocyanine 13, for example, heating means, such as heat energy exposure means, such as an YAG laser, and various heaters, may be made to sublimate the iron phthalocyanine 13 concerned.

[0069] And although the power unit 14 for bias constituted so that the seal of approval of the bias power might be carried out between an anode plate 10 and a substrate 16, it does not restrict to this. For example, the seal of approval of the bias power may be carried out between cathode 6 and a substrate 16. Moreover, about a substrate 16, according to a case, this is connected to touch-down potential, or it floats electrically, and is good also as the so-called floating. Furthermore, the substrate supporter 15 holding a substrate 16 may be constituted in an anode plate 10 and one. And rotating the substrate 16

concerned, (the so-called rotation) the substrate supporter 15 may consist of conditions of having made the front face of a substrate 16 countering axis 1a so that fiber generation may be performed. [0070] Furthermore, either may be eliminated, although a magnetic field is formed in the vacuum tub 1 and two magnets 18 and 19 were used with the gestalt of this operation. Moreover, these magnets 18 and 19 may be formed in the location from which it separated from medial-axis 1a of the plasma 5. And although these magnets 18 and 19 were considered as the electromagnet configuration, it is the thing of other modes, such as a permanent magnet, for example, and you may constitute.

[0071]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, since a carbon nano fiber is generated using a plasma-CVD method, the temperature rise of the object-ed set as the generation object of the fiber concerned can be controlled. There is an outstanding effect that a carbon nano fiber is generable without causing deformation and denaturation of the object-ed concerned, even when it follows, for example, an object-ed uses heat-resistant low materials, such as ITO. Moreover, in the generation process of a carbon nano fiber, the very effective effect that the configuration of a carbon nano fiber, magnitude, distribution, or a property is controllable to arbitration is also done so by hanging bias, forming a magnetic field in a vacuum tub, or changing these conditions to an object-ed with time further.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the outline block diagram showing the gestalt of 1 operation of the equipment concerning this invention.

[Drawing 2] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 1st experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 3] It is drawing showing the result of having analyzed the component of the carbon nano fiber generated by this 1st experiment with X-ray-analysis equipment.

[Drawing 4] It is the graph which shows the field emission property of the carbon nano fiber generated by this 1st experiment.

[Drawing 5] It is the photograph which expanded and observed the portion different from drawing 2 with the electron microscope.

[Drawing 6] It is the photograph which expanded and observed the portion different from drawing 2 and drawing 5 with the electron microscope.

[Drawing 7] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 2nd experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 8] It is the photograph which expanded and observed the portion different from drawing 7 with the electron microscope.

[Drawing 9] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 3rd experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 10] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated on conditions different from drawing 9 with the electron microscope.

[Drawing 11] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 4th experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 12] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 5th experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 13] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 6th experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 14] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated on conditions different from drawing 13 with the electron microscope.

[Drawing 15] It is the photograph which expanded and observed the carbon nano fiber generated by the 7th experiment as an example of the gestalt of this operation with the electron microscope.

[Drawing 16] It is the photograph observed for the larger scale factor than drawing 15.

[Drawing 17] It is drawing showing the result of having analyzed the component of the carbon nano fiber generated by this 7th experiment by X-ray photoelectron spectroscopy.

[Description of Notations]

1 Vacuum Tub

2 Exhaust Port

3 Gas Supply Port for Plasma

- 4 Gas Supply Port for Doping
- 5 Plasma
- 6 Cathode
- 9 Power Unit for Plasma Discharge
- 10 Anode Plate
- 13 Sublimability Matter
- 14 Power Unit for Bias
- 15 Substrate Supporter
- 16 Substrate

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Generation equipment of a carbon nano fiber characterized by providing the following A vacuum tub by which the interior is exhausted with an exhaust air means A plasma generating means to generate plasma in the above-mentioned vacuum tub A support means which supports this object-ed in the condition of arranging an object-ed set as the generation object of a carbon nano fiber in a predetermined location in the above-mentioned vacuum tub A feeding means to supply a source material used as a raw material of the above-mentioned carbon nano fiber in the state of a gas in the above-mentioned vacuum tub

[Claim 2] It is generation equipment of a carbon nano fiber [equipped with a heating means to which the above-mentioned source material is sublimability matter, the above-mentioned feeding means heats a maintenance means to hold the above-mentioned sublimability matter in the above-mentioned vacuum tub, and this sublimability matter, and this sublimability matter is made to sublime] according to claim 1.

[Claim 3] Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 1 characterized by providing the following The above-mentioned plasma generating means is the 1st electrode which is prepared in the above-mentioned vacuum tub and emits a thermoelectron. A 1st electric power supply means make the 2nd electrode of the above absorb the 2nd electrode prepared in the condition of separating the 1st electrode of the above, and a gap and countering in the above-mentioned vacuum tub, and a thermoelectron emitted from the 1st electrode of the above by supplying the 1st power to each above 1st and 2nd inter-electrode one, and a 1st gas-supply means supply the 1st gas for plasma generating in the above-mentioned vacuum tub

[Claim 4] The above-mentioned 1st electric power supply means is generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 3 constituted by the condition that it could carry out adjustable [of the mode of the 1st power of the above] to arbitration.

[Claim 5] The above-mentioned 1st gas supply means is generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 3 constituted by the condition that it could carry out adjustable [of the amount of supply of the 1st gas of the above] to arbitration.

[Claim 6] The above-mentioned plasma generating means makes the perimeter of this axis generate the above-mentioned plasma focusing on a certain axis. The above-mentioned support means the above-mentioned axis and abbreviation -- in the condition of having located a surface portion set as the generation object of the above-mentioned carbon nano fiber in the above-mentioned object-ed in a location which separated a predetermined gap from this axis toward a right-angled direction, and having made the above-mentioned axis carrying out abbreviation opposite of this surface portion Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 1 constituted so that this processed material might be supported.

[Claim 7] The above-mentioned support means is generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 6 constituted by the condition that it could carry out adjustable [of the distance from the above-mentioned axis to the above-mentioned surface portion of the above-mentioned object-ed] to

arbitration.

[Claim 8] Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 6 set up within the limits of distance in which distance from the above-mentioned axis to the above-mentioned surface portion of the above-mentioned object-ed makes considerable 10% of a linear dimension of the above-mentioned plasma in a direction which meets the above-mentioned axis, and 200%, respectively.

[Claim 9] Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 1 which established a forced-cooling means to cool the above-mentioned object-ed compulsorily.

[Claim 10] Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 1 which established a 2nd electric power supply means to supply the 2nd power between the above-mentioned object-ed and a predetermined reference potential.

[Claim 11] The above-mentioned 2nd electric power supply means is generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 10 constituted by the condition that it could carry out adjustable [of the mode of the 2nd power of the above] to arbitration.

[Claim 12] Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 1 which established magnetic field means forming which forms a magnetic field in the above-mentioned vacuum tub.

[Claim 13] The above-mentioned magnetic field means forming is generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 12 constituted by the condition that it could carry out adjustable [of the mode of the above-mentioned magnetic field] to arbitration.

[Claim 14] Generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 1 which established a 2nd gas supply means to supply the 2nd gas for doping in the above-mentioned vacuum tub.

[Claim 15] The above-mentioned 2nd gas supply means is generation equipment of a carbon nano fiber according to claim 14 constituted by the condition that it could carry out adjustable [of the amount of supply of the 2nd gas of the above] to arbitration.

[Claim 16] The generation method of the carbon nano fiber possessing the exhaust-air process which exhausts the inside of a predetermined vacuum tub, the arrangement process which arrange the object-ed set as the generation object of a carbon nano fiber in the predetermined location in the above-mentioned vacuum tub, the plasma generating process generate the plasma in the above-mentioned vacuum tub, and the feeding process which supply the source material used as the raw material of the above-mentioned carbon nano fiber in the state of a gas in the above-mentioned vacuum tub.

[Claim 17] The above-mentioned source material is the generation method of the carbon nano fiber according to claim 16 which is the sublimability matter and performs a maintenance process in _ which the above-mentioned sublimability matter is made to supply and hold for a maintenance means beforehand established in the above-mentioned vacuum tub, and a heating process to which heat the above-mentioned sublimability matter currently held at the above-mentioned maintenance means with a heating means, and it is made to sublime in the above-mentioned feeding process.

[Claim 18] Between the 1st electrode which is prepared in the above-mentioned vacuum tub and emits a thermoelectron in the above-mentioned plasma generating process, the 2nd electrode prepared in the condition of separating this 1st electrode and a gap and countering in the above-mentioned vacuum tub, and ** The 1st electric power supply process in which the 2nd electrode is made to absorb a thermoelectron emitted from the 1st electrode by supplying the 1st power, A generation method of a carbon nano fiber according to claim 16 which performs the 1st gas supply process which supplies the 1st gas for plasma generating in the above-mentioned vacuum tub.

[Claim 19] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 18 to which a mode of the 1st power of the above is changed with time.

[Claim 20] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 18 to which the amount of supply of the 1st gas of the above is changed with time.

[Claim 21] In the above-mentioned plasma generating process, make the perimeter of this axis generate the above-mentioned plasma focusing on a certain axis, and it sets in the above-mentioned arrangement process. the above-mentioned axis and abbreviation -- in a location which separated a predetermined gap from this axis toward a right-angled direction A generation method of a carbon nano fiber according to claim 16 which arranges this processed material in the condition of locating a surface portion set as the

generation object of the above-mentioned carbon nano fiber in the above-mentioned object-ed, and making the above-mentioned axis carrying out abbreviation opposite of this surface portion.

[Claim 22] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 16 which established a forced-cooling process which cools the above-mentioned object-ed compulsorily.

[Claim 23] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 16 which established the 2nd electric power supply process which supplies the 2nd power between the above-mentioned object-ed and a predetermined reference potential.

[Claim 24] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 23 to which a mode of the 2nd power of the above is changed with time.

[Claim 25] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 16 which prepared like a magnetic field formation fault which forms a magnetic field in the above-mentioned vacuum tub.

[Claim 26] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 25 to which a mode of the above-mentioned magnetic field is changed with time.

[Claim 27] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 16 which established the 2nd gas supply process which supplies the 2nd gas for doping in the above-mentioned vacuum tub.

[Claim 28] A generation method of a carbon nano fiber according to claim 27 to which the amount of supply of the 2nd gas of the above is changed with time.

[Translation done.]

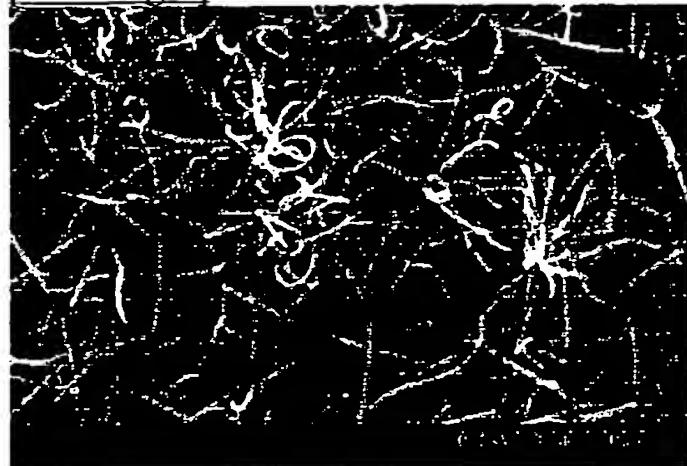
*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

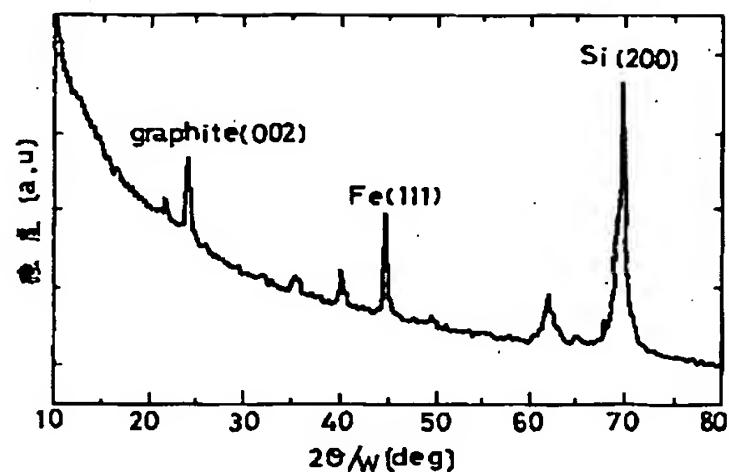
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

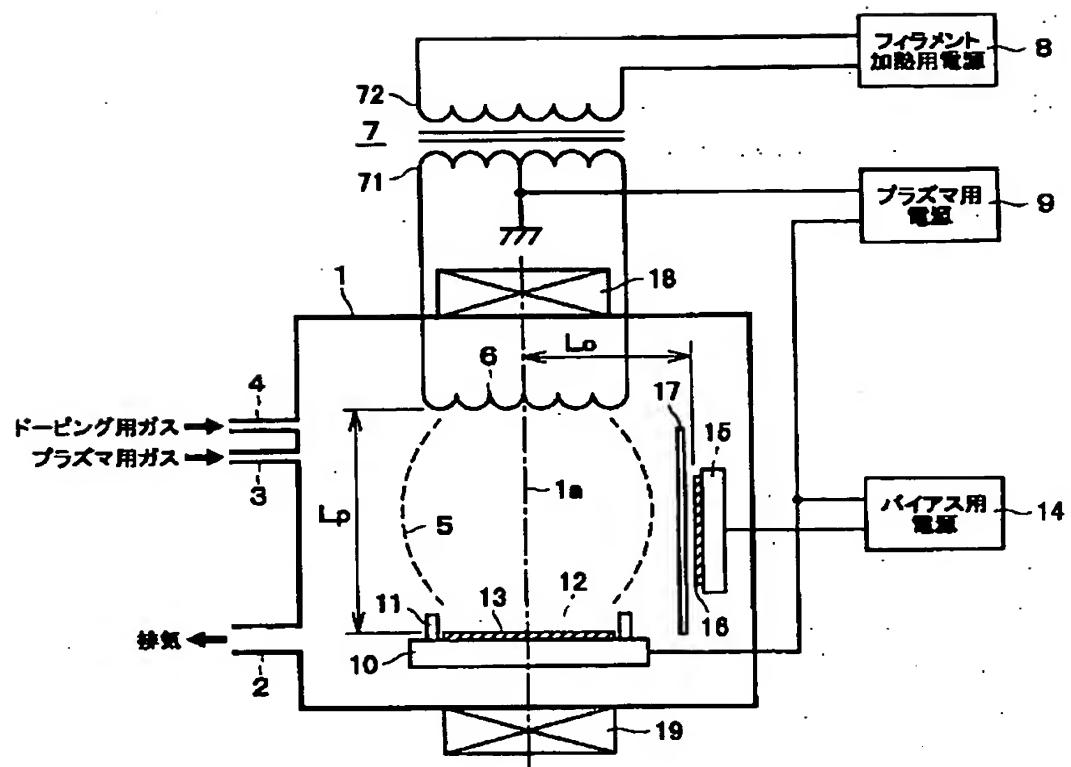
[Drawing 2]



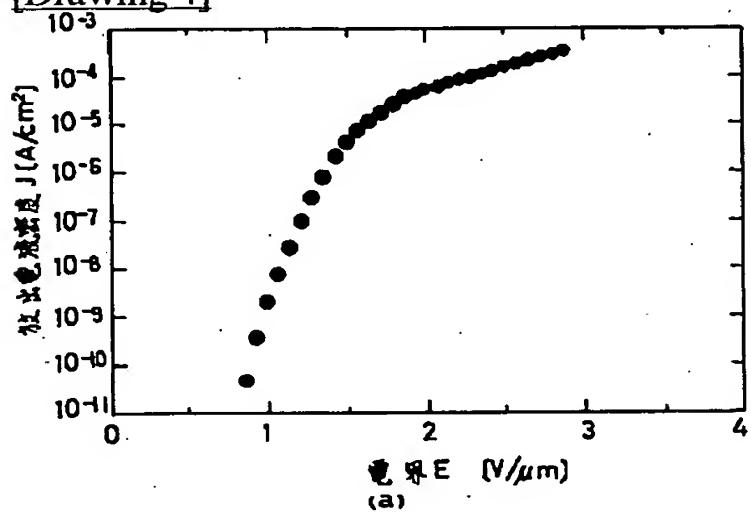
[Drawing 3]



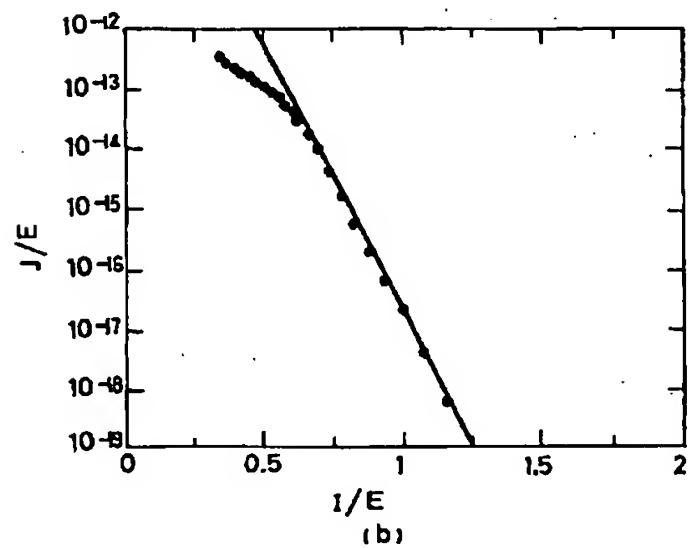
[Drawing 1]



[Drawing 4]

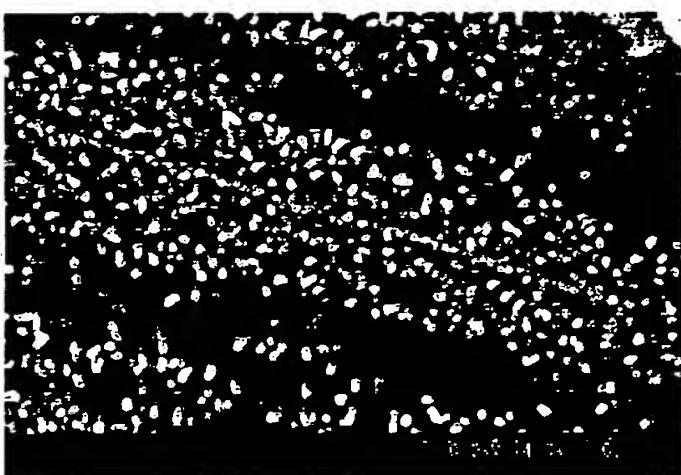


(a)



(b)

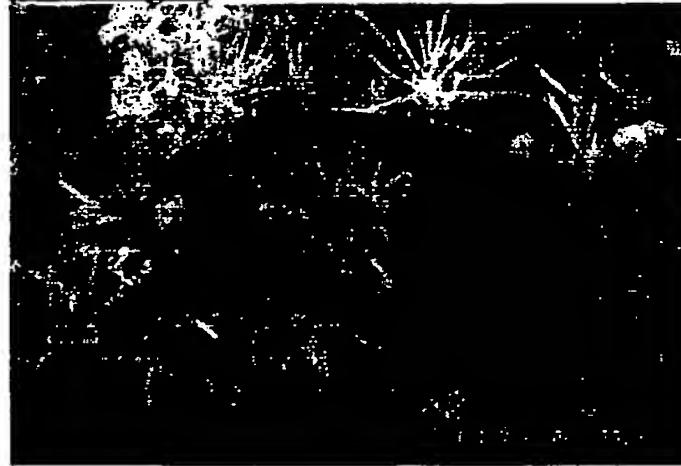
[Drawing 5]



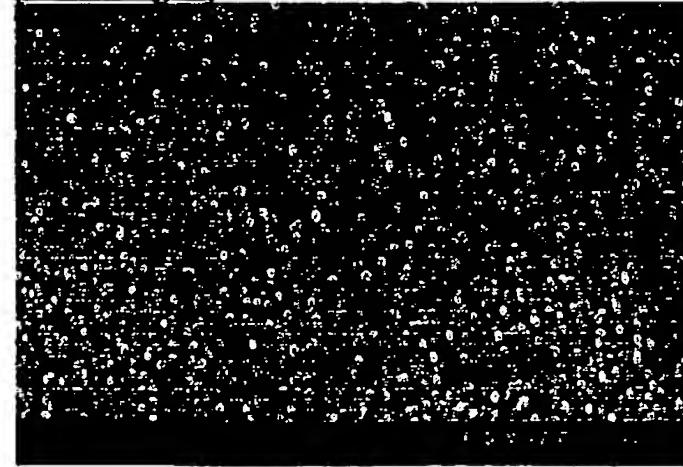
[Drawing 6]



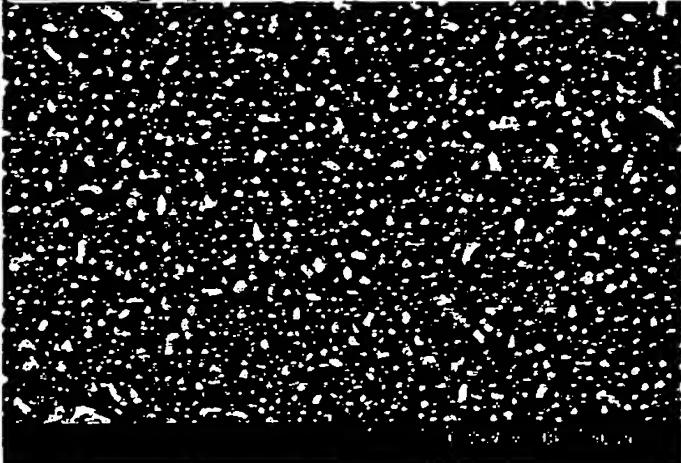
[Drawing 7]



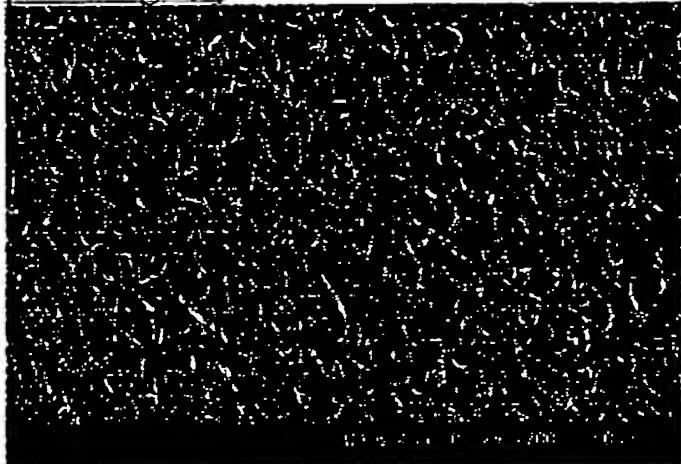
[Drawing 8]



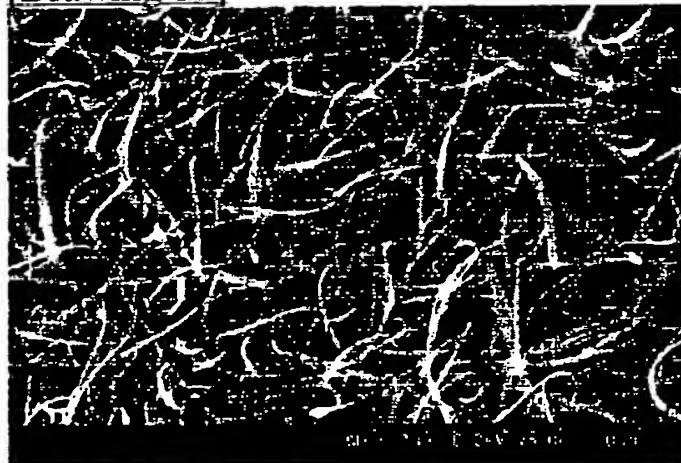
[Drawing 9]



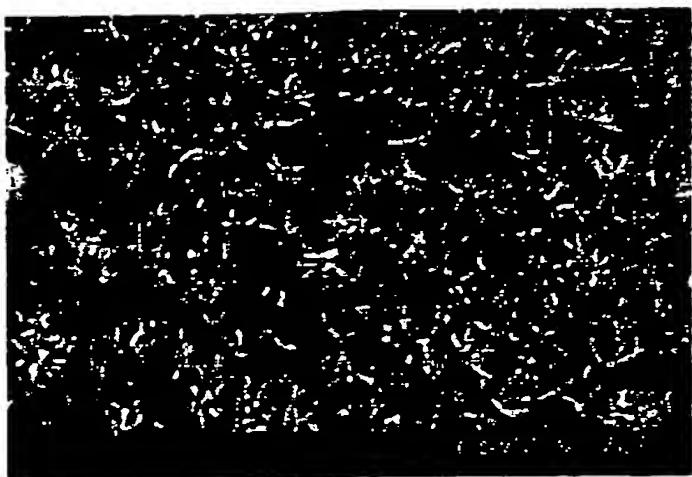
[Drawing 10]



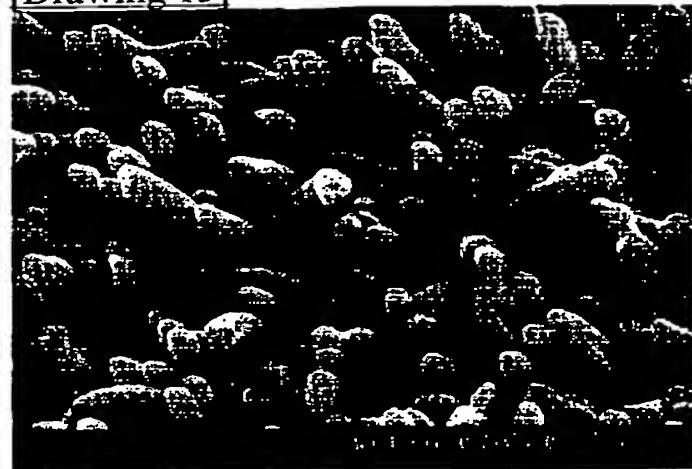
[Drawing 11]



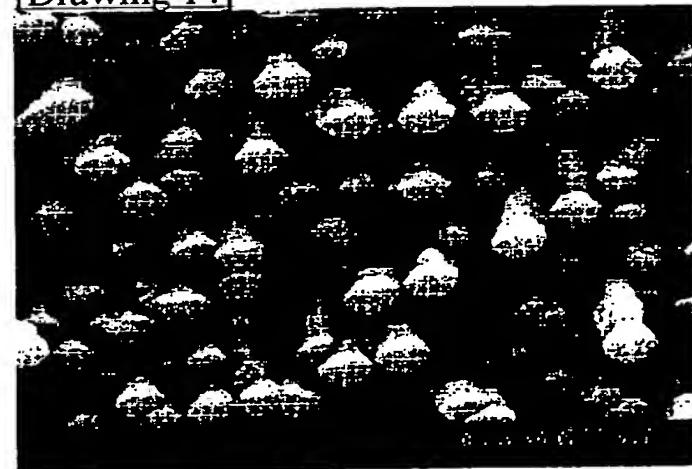
[Drawing 12]



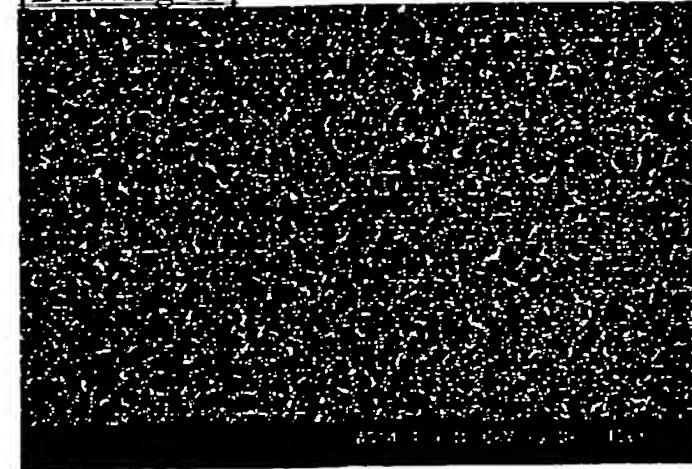
[Drawing 13]



[Drawing 14]



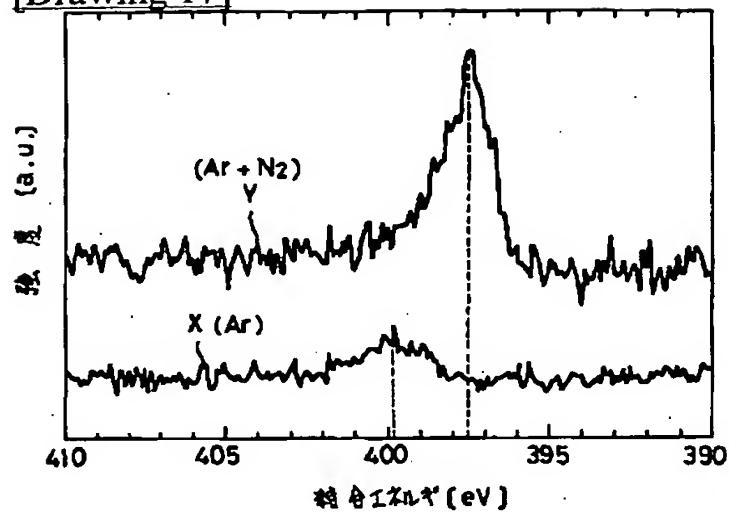
[Drawing 15]



[Drawing 16]



[Drawing 17]



[Translation done.]